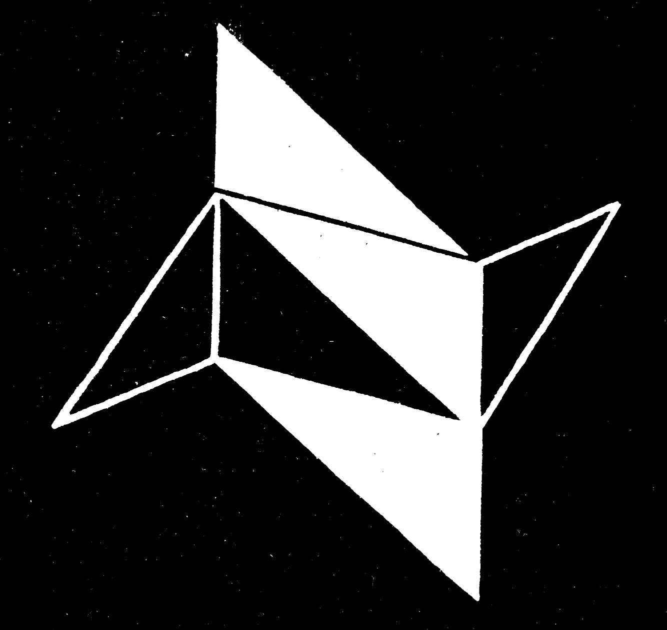
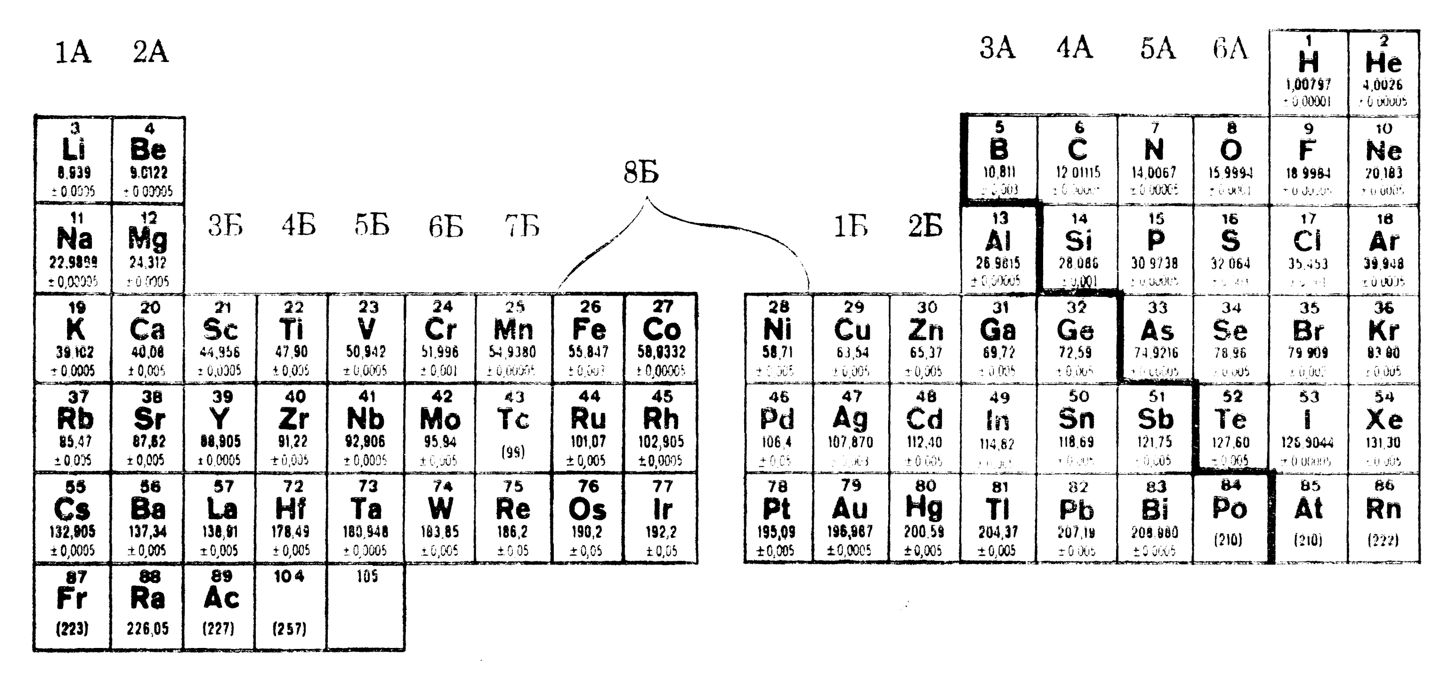
СОВРЕМЕННАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Терней

1



Периодическая система элементов



1A	2A	3Б	4Б	5Б	6Б	7Б	8Б	8Б	8Б	1Б	2Б	3A	4A	5A	6A	7A	8A
																1 **H** 1,00797 ±0,00001	2 **He** 4,0026 ±0,00005
3 **Li** 6,939 ±0,0005	4 **Be** 9,0122 ±0,00005											5 **B** 10,811 ±0,003	6 **C** 12,01115 ±0,00005	7 **N** 14,0067 ±0,00005	8 **O** 15,9994 ±0,0001	9 **F** 18,9984 ±0,00005	10 **Ne** 20,183 ±0,0005
11 **Na** 22,9899 ±0,00005	12 **Mg** 24,312 ±0,0005											13 **Al** 26,9815 ±0,00005	14 **Si** 28,086 ±0,001	15 **P** 30,9738 ±0,00005	16 **S** 32,064 ±0,003	17 **Cl** 35,453 ±0,001	18 **Ar** 39,948 ±0,0005
19 **K** 39,102 ±0,0005	20 **Ca** 40,08 ±0,005	21 **Sc** 44,956 ±0,0005	22 **Ti** 47,90 ±0,005	23 **V** 50,942 ±0,0005	24 **Cr** 51,996 ±0,001	25 **Mn** 54,9380 ±0,00005	26 **Fe** 55,847 ±0,003	27 **Co** 58,9332 ±0,00005	28 **Ni** 58,71 ±0,005	29 **Cu** 63,54 ±0,005	30 **Zn** 65,37 ±0,005	31 **Ga** 69,72 ±0,005	32 **Ge** 72,59 ±0,005	33 **As** 74,9216 ±0,00005	34 **Se** 78,96 ±0,005	35 **Br** 79,909 ±0,002	36 **Kr** 83,80 ±0,005
37 **Rb** 85,47 ±0,005	38 **Sr** 87,62 ±0,005	39 **Y** 88,905 ±0,0005	40 **Zr** 91,22 ±0,005	41 **Nb** 92,906 ±0,0005	42 **Mo** 95,94 ±0,005	43 **Tc** (99)	44 **Ru** 101,07 ±0,005	45 **Rh** 102,905 ±0,0005	46 **Pd** 106,4 ±0,05	47 **Ag** 107,870 ±0,003	48 **Cd** 112,40 ±0,005	49 **In** 114,82 ±0,005	50 **Sn** 118,69 ±0,005	51 **Sb** 121,75 ±0,005	52 **Te** 127,60 ±0,005	53 **I** 126,9044 ±0,00005	54 **Xe** 131,30 ±0,005
55 **Cs** 132,905 ±0,0005	56 **Ba** 137,34 ±0,005	57 **La** 138,91 ±0,005	72 **Hf** 178,49 ±0,005	73 **Ta** 180,948 ±0,0005	74 **W** 183,85 ±0,005	75 **Re** 186,2 ±0,05	76 **Os** 190,2 ±0,05	77 **Ir** 192,2 ±0,05	78 **Pt** 195,09 ±0,005	79 **Au** 196,967 ±0,0005	80 **Hg** 200,59 ±0,005	81 **Tl** 204,37 ±0,005	82 **Pb** 207,19 ±0,005	83 **Bi** 208,980 ±0,0005	84 **Po** (210)	85 **At** (210)	86 **Rn** (222)
87 **Fr** (223)	88 **Ra** 226,05	89 **Ac** (227)	104 (257)	105													

Лантаноиды

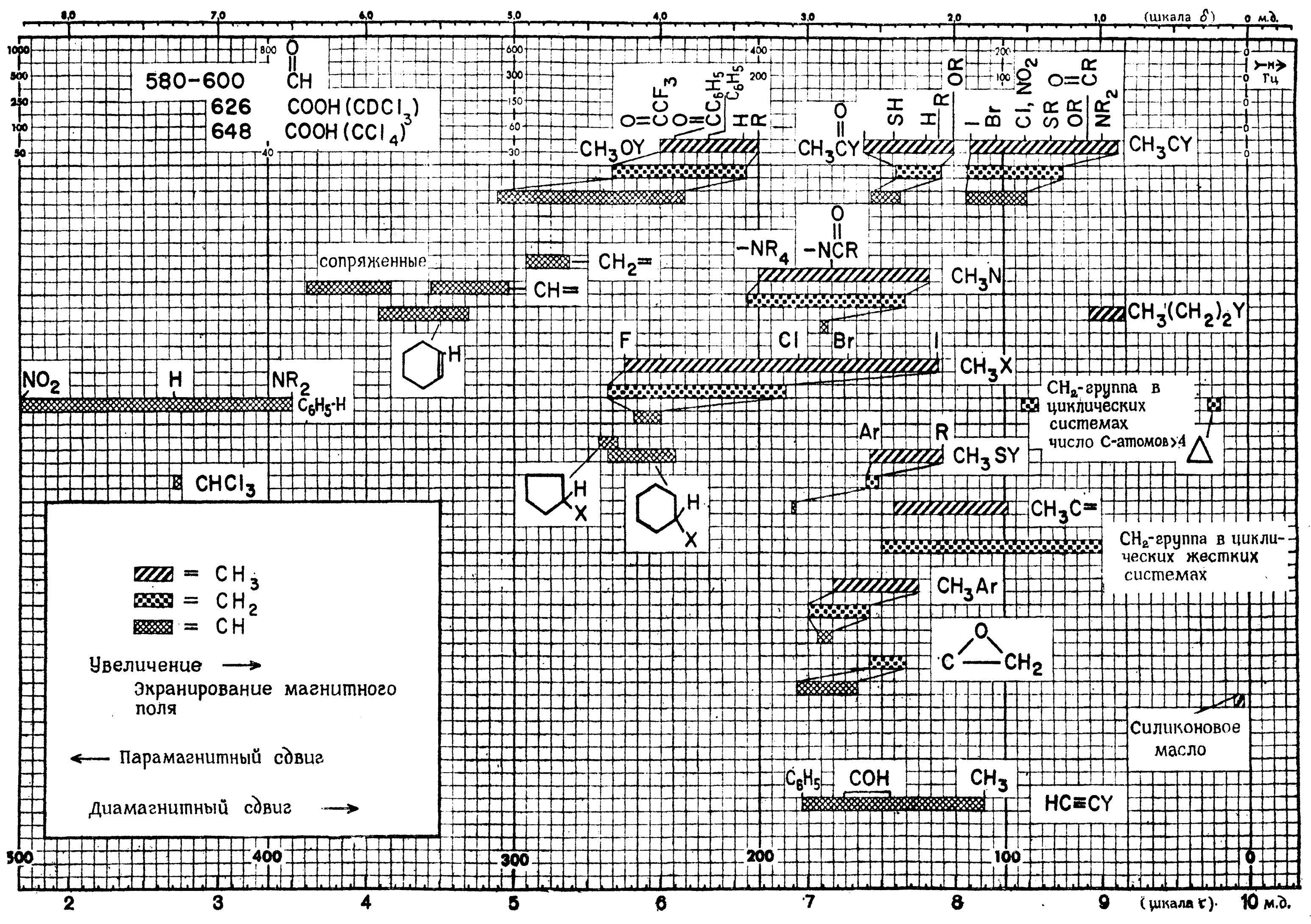
58 **Ce** 140,12 ±0,005	59 **Pr** 140,907 ±0,0005	60 **Nd** 144,24 ±0,005	61 **Pm** (147)	62 **Sm** 150,35 ±0,005	63 **Eu** 151,96 ±0,005	64 **Gd** 157,25 ±0,005	65 **Tb** 158,924 ±0,0005	66 **Dy** 162,50 ±0,005	67 **Ho** 164,930 ±0,0005	68 **Er** 167,26 ±0,005	69 **Tm** 168,934 ±0,0005	70 **Yb** 173,04 ±0,005	71 **Lu** 174,97 ±0,005

Актиноиды

90 **Th** 232,038 ±0,0005	91 **Pa** (231)	92 **U** 238,03 ±0,005	93 **Np** (237)	94 **Pu** (242)	95 **Am** (243)	96 **Cm** (247)	97 **Bk** (249)	98 **Cf** (249)	99 **Es** (254)	100 **Fm** (253)	101 **Md** (256)	102 **No** (253)	103 **Lr** (257)

Атомная масса ^{12}C равна 12,000

Характерные положения сигналов различных протонов*



*При 60 МГц с ТМС в качестве стандарта (Из работы *Bible R. H.*, Interpretation of NMR Spectra-An Empirical Approach, p. 16.)

CONTEMPORARY ORGANIC CHEMISTRY

SECOND EDITION
SAUNDERS GOLDEN SUNBURST SERIES

ANDREW L. TERNAY, JR.

University of Texas, Arlington
University of Texas,
Health Sciences Center, Dallas

W. B. SAUNDERS COMPANY
PHILADELPHIA • LONDON • TORONTO

А. Терней

СОВРЕМЕННАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В ДВУХ ТОМАХ

1

Перевод с английского
канд. хим. наук Е. И. Карпейской
и канд. хим. наук Л. М. Орловой

под редакцией
проф. Н. Н. Суворова

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР» МОСКВА 1981

УДК 547

Книга относится к числу лучших современных монографий учебного характера по органической химии. Она привлекает внимание химиков-органиков и прежде всего преподавателей органической химии тем, что в ней ярким и образным языком на самом современном уровне изложены основные положения классической химии, а также новейшие проблемы биоорганической химии. Содержится много остроумных примеров, задач и упражнений, необходимых для творческого усвоения курса.

В русском переводе книга издается в двух томах. В томе 1 рассматриваются алканы, алкены, алкины, спирты, эфиры, диены, стереохимия кольцевых систем, реакции нуклеофильного замещения и элиминирования, электроциклические реакции и реакции циклоприсоединения, реакции электрофильного замещения в ароматическом ряду, вопросы ароматичности.

Предназначена для преподавателей, студентов и аспирантов химических и биологических факультетов университетов, химико-технологических вузов, медико-биологических специальностей медицинских институтов.

Редакция литературы по химии

2603020000

Т $\frac{20504\text{-}102}{041(01)\text{-}81}$ 102-80

Предисловие редактора перевода

Изложение общего курса органической химии на химических факультетах университетов и в химико-технологических вузах в настоящее время представляет трудную задачу. Современные теоретические представления (квантовая и физическая органическая химия, конформационный анализ и динамическая стереохимия) уже прочно внедрились в этот курс, что существенно отразилось на его структуре. Классическая описательная и синтетическая органическая химия потеснились. Все чаще в лекционном курсе отказываются от его традиционного деления на классы. В результате знания студентов становятся осмысленнее и прочнее. Однако имеются и теневые стороны этого процесса, а именно «теоретизация» общего курса органической химии. Не следует забывать, что последняя — наука экспериментальная, а органический синтез, по меткому определению К. Вейганда, представляет собой в определенной степени искусство. Естественное в последние годы уменьшение числа часов, отводимых на преподавание органической химии, приводит иногда к парадоксальному явлению: студент, хорошо разбирающийся в сложных теоретических вопросах, иногда затрудняется при планировании сравнительно несложного синтеза. Вот почему, как нам кажется, необходимо правильно выбрать «золотую середину» между современной теоретической и «классической» синтетической органической химией.

Этому, по нашему мнению, может хорошо помочь предлагаемый советскому читателю перевод книги А. Тернея «Современная органическая химия». В ней очень удачно изложены вопросы описательной, синтетической и физической органической химии, стереохимии, спектральные методы, а также основы биохимии и молекулярной биологии. Последнее обстоятельство особенно важно, так как знакомство с ними является в наш век необходимым для любого культурного человека, а для химика — тем более. Язык автора живой и доходчивый. Книга снабжена большим числом задач различной степени трудности (на наиболее легкие из них, разбросанные по тексту, даны ответы), так что преподаватели и студенты, пользующиеся ею, не нуждаются в каких-либо других задачниках. Каждая глава снабжена словарем основных терминов. На наш взгляд, в книге слишком широко используется концепция резонанса. И хотя с методической точки зрения последнее обстоятельство в какой-то мере оправданно, необходимо согласиться с мнением Дьюара, что «теорию резонанса не следует сохранять даже в качестве неудачного заменителя метода ВМО» *.

В целом же труд Тернея вполне современен и, мы надеемся, хорошо послужит делу дальнейшего совершенствования преподавания органической химии в нашей стране. Он будет полезен в первую очередь студентам химических и отчасти биологических факультетов университетов, а также химико-технологических вузов, главным образом органического и микробиологического профилей. Естественно, им заинтересуются и преподаватели из-за методических достоинств данного курса. Он будет оценен и аспирантами, особенно при подготовке к сдаче кандидатского минимума.

Н. Суворов

* Дьюар М., Догерти Р. Теория возмущений молекулярных орбиталей в органической химии.— М.: Мир, 1977, с. 162.

Мерилин, Дженис и Эндрю

Предисловие

Подготавливая к печати первое издание настоящей книги, мне хотелось показать студентам, что органическая химия — это интересная, непрерывно развивающаяся дисциплина. Хотелось написать такой учебник, который мог бы передать студентам энтузиазм, испытываемый химиками по отношению к своей науке. Кроме того, в задачи учебника входило ознакомление студентов с основными положениями биологии, поскольку современная медицина и биология не могут обойтись без органической химии.

Все основные задачи, поставленные в первом издании «Современной органической химии», сохранены и во втором ее издании. Эта книга также представляет собой учебник, предназначенный для студентов, которым читают курс органической химии в течение одного года. Им могут воспользоваться старшекурсники, специализирующиеся в области как химии, так и других наук. Значительное число примеров из области биологии, которые встречаются по всей книге, делает ее по-прежнему интересной для студентов-медиков и биологов старших курсов.

Было две причины, по которым я решил переработать первое издание. Во-первых, мне хотелось сделать книгу более доступной для студентов. Во-вторых, я стремился к тому, чтобы материал книги был более современным. С этой целью я, с одной стороны, исключил из учебника устаревшие идеи и методики, а с другой — ввел впервые или подробнее осветил те проблемы, которые приобретают сейчас все больший и больший интерес. Впрочем, это и есть те причины, которыми большинство авторов руководствуется при переработке своих учебников.

Первое, что бросается в глаза во втором издании, это увеличение размеров книги; возросли и число страниц, и их формат. Однако это увеличение кажущееся: оно отражает в основном технические изменения, а не возрастание объема теоретических концепций, которые я излагаю в этой книге. Издание напечатано более крупным шрифтом и более «просторно», чтобы уменьшить «зрительную плотность» страницы. Увеличение формата, сделанное по предложению ряда преподавателей и студентов, позволило расположить большинство реакций в одну строку. Второе издание напечатано на более плотной бумаге, что сделало страницы менее прозрачными, но, к сожалению, и более толстыми.

Все эти технические изменения были направлены на то, чтобы студентам было удобнее читать текст. Более существенные изменения направлены на лучшее усвоение читаемого материала. Например, я постарался упростить, где это только возможно, сложную структуру предложений. Многие запутанные предложения были либо перефразированы, либо разделены на два. Я руководствовался тем, чтобы каждое предложение содержало не более одной новой концепции. Мне кажется, что усвоение материала читателем в сильной степени зависит от количества концепций, приходящихся на страницу, т. е. меньшая насыщенность страницы концепциями улучшает усвоение материала студентом. Поэтому «концептуальная плотность» второго издания несколько ниже, чем первого.

Во второе издание внесены различные дополнения. Поскольку разделение их на «главные» и «второстепенные» в какой-то степени субъективно, я оставляю за читателем право относить их к той или иной категории.

Пожалуй, самым крупным добавлением является новая глава под названием «Органический синтез» (гл. 12). Основная цель ее — показать студен-

ту, как следует планировать многостадийный синтез. В этой главе не рассматриваются какие-либо новые химические реакции, напротив, в ней описано восемь многостадийных синтезов, которые проанализированы с точки зрения «ретросинтетического анализа». Эти примеры помещены в порядке постепенного усложнения, начиная с синтеза дейтероэтана из этана. В том же порядке даны и решения в тексте. Сначала они описываются очень подробно, в конце же даны в том виде, в каком их мог бы написать на доске преподаватель (или студент на экзамене).

К тому времени, когда студент дойдет до гл. 12, он уже ознакомится со многими одностадийными превращениями. Чтобы помочь студенту рассмотреть их в перспективе, большинство этих реакций представлены в виде таблиц в конце гл. 12. Реакции сгруппированы по той функциональной группе, к появлению которой они приводят. (Подобный подход важен для планирования ретросинтетического анализа.) Эти таблицы содержат ссылки на те страницы учебника, где первоначально рассматриваются данные реакции.

Многие преподаватели могут посоветовать студенту просто прочесть эту главу, поскольку она не содержит нового химического материала. Тем не менее я считаю, что этот материал представляет ценную возможность научить студентов использовать уже знакомые им многочисленные одностадийные реакции для получения сложных соединений. Студенты, с которыми я имел дело, считают, что это хороший способ повторения синтезов, описанных в предыдущих главах.

В связи с бóльшим упором на синтетическую органическую химию я увеличил количество примеров реакций, а также примеров, для которых приведены выходы полученных продуктов после их выделения. Чтобы студенту было легче составить общую картину этих реакций, новые синтезы описываются, как правило, двумя способами: сначала приводится *общее уравнение*, в котором R представляет собой некий органический остаток, а затем даются *примеры* (см., например, стр. 395, т. 2).

Некоторые вопросы синтетической химии во втором издании рассмотрены впервые или обсуждаются более подробно. Это относится к диалкилкупратам лития, литийорганическим соединениям, аминокислотному синтезу и ряду других разделов. Обсуждение применения реакции Дильса — Альдера в различных синтезах перенесено из главы, посвященной орбитальной симметрии, в главу, в которой рассматриваются диены и терпены. Это позволит преподавателям, которые почему-либо предпочитают не касаться орбитальной симметрии, без труда остановиться на реакции Дильса — Альдера.

Поскольку я решил более подробно рассмотреть некоторые вопросы синтеза органических соединений, мне пришлось опустить во втором издании описание устаревших, редко применяемых методов. К их числу относятся, в частности, восстановление по Стефену, окисление по Этару, синтез ароматических альдегидов по Гаттерману и реакция фенолов по Хёшу. Некоторые синтезы, например синтез изохинолинов по Бишлеру — Напиральскому, я перенес из основного текста в задачи.

Многие соединения, описанные в гл. 12 и в последующих главах, полифункциональны; вот почему студенты должны располагать *четким объяснением* номенклатуры этих соединений. Такое объяснение трудно отнести к какой-либо отдельной главе, однако, по моему мнению, оно должно быть дано перед гл. 12. Поэтому я поместил его в качестве приложения к гл. 11.

Глава, посвященная ЯМР, также несколько изменена по сравнению с первым изданием. Она содержит теперь, хотя и в кратком виде, описание ЯМР-спектроскопии ^{13}C. Кроме того, во втором издании я рассматриваю, как используются эмпирические константы экранирования (правила Шулери) для расчета химических сдвигов. В то же время, лантаноиды как сдвигающие

реагенты во втором издании не обсуждаются. Изложение взаимосвязи между симметрией и ЯМР-спектроскопией несколько изменено по сравнению с первым изданием. В обоих изданиях гл. 28 и 29 являются как бы «свободно подвешенными», и к их изучению можно приступить по свободному выбору преподавателя. Сам я рассказываю обычно об ИК-спектроскопии после гл. 7, а об ЯМР-спектроскопии — после гл. 12.

Резонанс и структуры Льюиса подробно рассматриваются в гл. 2. Поскольку этим структурам во втором издании уделено больше внимания, я несколько иначе излагаю концепцию «формального заряда». Это и другие изменения в гл. 2 должны помочь тем студентам, которые успели забыть некоторые вопросы из курса общей химии.

Среди прочих добавлений следует отметить обсуждение сигматропных перегруппировок, представление об изометрических и анизометрических структурах и установление структуры глюкозы по Фишеру. Поскольку, по моему мнению, лекционный материал не следует давать в отрыве от лабораторных занятий, я продолжал отмечать токсичность ряда соединений и указывал меры предосторожности, которые необходимо соблюдать при проведении некоторых реакций (например, реакций аминов с азотистой кислотой).

В настоящее время единицы системы СИ все шире применяются во всем мире. В США стали появляться учебники для первокурсников, в которых используются единицы СИ. С тем, чтобы подготовить студентов к пониманию литературы, в которой применяются единицы СИ, я ввел эти единицы в первых главах. Они даны в основном в виде коэффициентов пересчета. Некоторые соответствующие таблицы (например, те, в которых приведены энергии связи) также включают эти коэффициенты пересчета.

Увеличение объема второго издания вызвано не расширением описательного материала; оно отражает, например, увеличение числа терминов в «Словаре терминов», а также количества задач и спектров, приведенных в тексте. В первом издании учебник включал 931 задачу, во втором издании их 1262. Решение некоторых из задач требует большой изобретательности, остальные направлены на закрепление пройденного материала. Я добавил во втором издании много задач, посвященных синтезу, интерпретации спектров и идентификации неизвестных соединений. Студенты должны ознакомиться с возможно большим числом молекулярных спектров, чтобы научиться их интерпретировать. Хотя это и заняло довольно много места, я увеличил число ИК-спектров с 88 до 119, а число ЯМР-спектров — с 64 до 131.

Во втором издании мне пришлось сделать ряд сокращений. О некоторых из них я уже говорил. Однако самое большое сокращение сделано в конце книги. Я решил отказаться от гл. 27 первого издания, посвященной ферментам и структуре клеточной мембраны. Причиной тому служит ограниченное время, не позволяющее большинству читателей ознакомиться со всем материалом, изложенным в книге. Еще одна область биологии, не вошедшая во второе издание, касается рассмотрения химических процессов, протекающих в нервно-мышечном соединении.

Итак, я попытался сделать свою книгу еще более доступной для студентов, внеся в нее следующие изменения: переписал «густо» написанные разделы; использовал больший формат; составил общие уравнения реакций, а затем привел конкретные примеры многих процессов; увеличил число терминов в «Словаре терминов» и расширил некоторые определения по сравнению с первым изданием; добавил таблицы взаимопревращения функцональных групп; увеличил количество пространственных изображений. Я стремился сделать учебник более ценным для преподавателей и поэтому увеличил количество задач и число спектров, добавил таблицы, в которых сведены различные реакции и т. п., написал новую главу по органическому синтезу. Поскольку все мы заинтересованы в том, чтобы удовлетворять запросы наших

студентов, я надеюсь, что, сделав эту книгу более олезной для студентов, я тем самым оказал неоценимую помощь преподавателям.

Я не смог бы переработать этот текст за столь краткий период времени, если бы не помощь, сотрудничество и понимание со стороны многих людей. Я хотел бы выразить благодарность преподавателям, каждый из которых высказал свои замечания (нередко в очень подробном виде) относительно первого издания настоящего учебника после его опубликования: это Дж. и К. Олсоны, Н. Джастер, Д. Г. Каблер, К. П. Лилья, М. Джонс, Д. Тавейрес, А. Сеннинг, Р. Дж. Уэлетт, К. К. Огилви, Г. Ф. Козер, У. Болдуин и Т. Дж. Когделл. О. К. Дермер любезно сделал весьма подробные замечания относительно номенклатуры первого издания. К. Адамс, студентка Центра здравоохранения при Техасском университете в Далласе, прочла первый вариант всей рукописи второго издания. Я хотел бы назвать имена преподавателей, которые прочитали обширные разделы второго издания и высказали свои критические замечания, за что я им глубоко благодарен: это Р. Бартш, С. А. Ивенс, А. Маршанд, К. Мислоу и И. Роудз. Усилия, затраченные этими людьми, помогли мне улучшить книгу. Профессор Роудз нашел время прочесть всю рукопись. Роберт Ф. Френсис, просмотревший каждую задачу, помогал мне и вдохновлял меня.

Я хотел бы также поблагодарить всех сотрудников Техасского университета в Арлингтоне, которые понимали, что переработка учебника — задача важная, но в то же время нередко требующая жертв: ведь иногда приходится отложить другую работу или переложить часть ее на плечи своих коллег. Я особенно оценил понимание студентов моей группы и помощь профессора Р. Б. Тиммонса.

Весь персонал издательства «Сондерс» оказал мне столь разнообразную помощь, что я сумел завершить свой труд. Я хотел бы выразить благодарность Дж. Дж. Фридмену, который оказался великолепным редактором. В результате его замечаний сильно выиграли как форма, так и содержание книги. С. Роммель, К. Дауган и С. Маршал — каждая из них помогла, иногда сама того не сознавая, заполнить брешь между автором и издателем. Наконец, я хочу поблагодарить Дж. Дж. Фонделинга, редактора по химии (и главного редактора), который нередко помогал мне советами в критические моменты. Он оказал помощь в подготовке рукописи к печати и в ее опубликовании, так что книга вышла в свет лишь с небольшим опозданием. Благодаря ему я понял, что редактор почти столь же важен, как и автор. Он познакомил меня со многими (неписаными) тонкостями издательского дела. В ряде случаев на помощь приходило даже его артистическое чутье. И помимо всего прочего он вел себя как настоящий друг.

Все мы нуждаемся не только в технической помощи, но и в эмоциональной поддержке, особенно когда «система» ускользает из-под нашего контроля. Я хочу поблагодарить свою жену за то, что она оказывала мне такую поддержку и понимала, почему я обязан довести свою работу до конца. Я благодарен также своим детям — Дженис и Эндрю — за то, что они не теряли терпения, когда я нарушал свои обещания или бывал в плохом настроении

А. Л. Терней

1. АТОМ

1.1. ВВЕДЕНИЕ

Ряд представлений, полученных на первых этапах изучения химии, важны и для понимания органической химии. Среди них следует выделить природу и свойства атома. Хотя органическая химия считается химией углеродсодержащих соединений, химики-органики питают глубокий интерес и ко многим другим элементам, включая водород, кислород, азот, серу и фосфор. В последние годы внимание химиков-органиков привлекает ряд элементов, которые раньше изучались только неорганиками (например, олово и бор). Поэтому мы считаем необходимым при обсуждении вопроса о том, что такое атом, не ограничиваться рассмотрением только атома углерода.

«Атомная теория» излагается во всех элементарных курсах химии, поэтому мы дадим в гл. 1 только *краткий обзор* основных аспектов этой теории. Более детальное представление можно получить из большинства элементарных курсов химии (см. «Список литературы» в конце тома 2). Возможно, некоторые читатели не нуждаются в данном обзоре, в таком случае можно сразу приступать к чтению гл. 2. Однако мы обычно плохие судьи самим себе и своей памяти. Задачи в конце этой главы помогут вам проверить свои знания

1.2. ОБЩЕЕ ОПИСАНИЕ АТОМА

Сто лет назад атом считался основной частицей природы. Большинство ученых даже думать не хотели о существовании частиц, меньших, чем атом, считая это пустой тратой времени. Конечно, в настоящее время мы знаем, что атом состоит из достаточно плотного ядра, окруженного разреженным облаком электронов. Основными частицами, составляющими ядра, служат **нейтроны** (электронейтральные) и **протоны** (несущие один положительный заряд). Поскольку атом электрически нейтрален, то **число электронов** (несущих один отрицательный заряд) **вокруг ядра должно быть равно числу протонов в ядре.**

Масса* всех этих частиц очень мала, и поэтому была установлена произвольная шкала масс, в которой используется *u* — унифицированная единица атомной массы (называемая также *дальтон*). Единица атомной массы *u* определяется как $^1/_{12}$ массы атома ^{12}C. (Не беда, если вы не вспомните, что такое ^{12}C. Это будет объяснено ниже.) Аналогично заряды субатомных частиц обычно выражают как кратные заряду электрона. Некоторые данные о свойствах субатомных частиц представлены в табл. 1-1.

*Необходимо четко различать понятия *массы* и *веса*. Масса является мерой количества вещества, в то время как вес является мерой силы тяжести. Например, на Луне ваш вес уменьшится, однако масса останется неизменной.

Таблица 1-1

Свойства субатомных частиц

Заряд электрона	$4{,}8 \cdot 10^{-10} e$ [a] (1 единица заряда электрона $= 1{,}6 \cdot 10^{-19}$ К)
Масса покоящегося электрона	$9{,}1 \cdot 10^{-28}$ г
Длина волны электрона	$2{,}4 \cdot 10^{-10}$ см
Атомная масса электрона	$5{,}5 \cdot 10^{-4}$ *u*
Атомная масса протона	1,0 *u*
Масса протона	$1{,}6725 \cdot 10^{-24}$ г
Длина волны протона	$1{,}3 \cdot 10^{-13}$ см
Заряд протона	1 единица заряда электрона (положительная)
Атомная масса нейтрона	1,0 *u*
Заряд нейтрона	0
Масса нейтрона	$1{,}6757 \cdot 10^{-24}$ г

[a] *e* — электростатическая единица.

Массовым числом атома называется общее число нейтронов и протонов в ядрах. Поскольку массовое число является интегральной (целой) величиной, то оно может только приближенно давать действительную массу ядра, так как массы субатомных частиц не являются целыми числами. Действительно, если мы попытаемся рассчитать общую массу любого атома сложением масс электронов, протонов и нейтронов, то полученная величина будет больше, чем действительно наблюдаемая масса атома. Разница отражает энергию, которая выделяется при взаимодействии этих частиц, приводящем к образованию атома. Эта энергия называется **энергией связывания** и относится к «потере» массы по известному уравнению Эйнштейна $E = mc^2$. Отметим, что 1 г массы, полностью превращенный в энергию, эквивалентен $22 \cdot 10^9$ ккал (1 ккал = 4,184 кДж).

Атомной массой элемента называется «средняя» масса атома элемента относительно массы углерода-12. Если считать, что массы нейтрона и протона равны каждая приблизительно 1 *u* и что масса электрона относительно мала, то отклонение величин атомных масс от целых чисел для ряда элементов достаточно неожиданно. Иллюстрацией этого служат, например, атомные массы сурьмы (Sb) — 121,75, бора (B) — 10,811, хлора (Cl) — 35,45, рубидия (Rb) — 85,47. Дробные величины масс обусловлены тем, что большинство элементов существует в виде смеси атомов с различными массами, называемых **изотопами**. Число протонов (и электронов), присутствующих во всех атомах данного элемента, должно быть одинаковым. *Изотопы имеют разное число нейтронов в ядре. Это означает, что изотопы отличаются по своим массовым числам* (числу протонов плюс число нейтронов), *но не по своим атомным числам* (числу протонов). Именно существование и распределение изотопов определяют точное значение атомной массы. Относительное количество данного изотопа называют «природным содержанием» этого изотопа* (табл. 1-2).

Для иллюстрации того, как возникают дробные атомные массы, рассмотрим хлор (ат. масса 35,5). Хлор представляет собой смесь 75,5% хлора-35 (^{35}Cl) и 24,5% хлора-37 (^{37}Cl), и, следовательно, его атомная масса равна 0,755(35,0) + 0,245(37,0) = 35,5.

* Точных сведений о распределении изотопов во Вселенной нет. Учитывая, что различные регионы нашей Вселенной имеют разный возраст, вполне закономерно, что распределение изотопов в них различно.

Таблица 1-2

Наиболее распространенные изотопы [a]

Изотоп	Природное содержание, %	Атомная масса, *u*	Ядерный спин [б]
^{1}H	99,98	1,008	$\frac{1}{2}$
^{2}H	0,02	2,014	1
^{3}H	0,00	3,016	$\frac{1}{2}$
^{10}B	19,6	10,013	3
^{11}B	80,4	11,009	$\frac{3}{2}$
^{12}C	98,89	12,0000	0
^{13}C	1,11	13,003	$\frac{1}{2}$
^{14}N	99,63	14,003	1
^{15}N	0,37	15,000	$\frac{1}{2}$
^{16}O	99,76	15,995	0
^{17}O	0,037	16,999	$\frac{5}{2}$
^{18}O	0,20	17,999	0
^{19}F	100,00	18,998	$\frac{1}{2}$
^{31}P	100,0	30,974	$\frac{1}{2}$

[a] Полный список изотопов можно найти в "Handbook of Chemistry and Physics", публикуемом The Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio (иногда его называют "The Rubber Handbook").

[б] Эта величина, данная в единицах $h/2\pi$, будет использована при рассмотрении спектроскопии ядерного магнитного резонанса (гл. 29).

Углерод имеет атомную массу 12,01. Это может вас удивить, поскольку унифицированная единица атомной массы определена как $^{1}/_{12}$ массы атома углерода-12. Кажущееся несоответствие устраняется, если принять во внимание, что один из изотопов углерода имеет массу 12,0000. Природное содержание ^{12}C составляет 98,89%, остальное — изотопы ^{13}C и ^{14}C. Несмотря на то что известны шесть изотопов углерода, в природе встречаются только эти три. [^{14}C радиоактивен (период полураспада 5770 лет), и поэтому он применяется в процессах радиоуглеродного датирования.] Именно присутствие этих более тяжелых изотопов вызывает некоторое увеличение средней атомной массы углерода по сравнению с таковой для атома ^{12}C.

Помимо углерода водород является другим, наиболее часто встречающимся элементом в органических соединениях. Он участвует во многих реакциях органических соединений, и иногда скорости этих реакций определяются тем, какой изотоп водорода в них участвует. Существуют три изотопа водорода: *протий* (водород-1, ^{1}H или просто водород H), *дейтерий* (водород-2, ^{2}H или D) и *тритий* (водород-3, ^{3}H или T). В то время как протий и дейтерий встречаются в природе, радиоактивный тритий (период полураспада 12 лет) получают искусственным путем. Тритий может быть обнаружен с помощью счетчика Гейгера; иногда тритиевые соединения (соединения, в которых тритий замещает часть или все атомы водорода-1) вводят в орга-

низм животных для того, чтобы определить в нем распределение органических соединений.

Каким же образом химики обозначают отдельные разновидности атомов? Вокруг символа атома располагают следующие обозначения: *сверху справа* — заряд частицы данного атома, *внизу справа* — число атомов в данной молекуле, *вверху слева* — массовое число и *внизу слева* — атомный номер. Цифры внизу слева обозначают данный элемент, в то время как цифры слева вверху указывают определенный изотоп этого элемента.

массовое число	X	заряд (если он отличен от нуля)
атомный номер		число атомов (если оно отлично от единицы)

Примеры такого обозначения приведены ниже:

$^{12}_{6}C$	$^{2}_{1}H_2O$
атом углерода-12	оксид дейтерия (*тяжелая вода*)
$^{2}_{1}HO^-$	$^{3}_{1}H_2$
анион оксида дейтерия	молекула трития

Химики-органики обычно используют сокращенные обозначения различных атомов. Изотопы, которые имеют тривиальные названия (например, дейтерий и тритий), обычно обозначают соответствующими символами (D и T). Обычно также не указывают атомные числа. Производные, показанные выше, обычно обозначаются так:

^{12}C	D_2O
атом углерода-12	оксид дейтерия (тяжелая вода)
DO^-	T_2
анион оксида дейтерия	молекула трития

Проиллюстрируем эти сокращенные обозначения на примерах из органической химии — хлороформе и дейтерохлороформе (дейтеросодержащий аналог хлороформа)*

$CHCl_3$	$CDCl_3$
хлороформ	дейтерохлороформ

1.3. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА АТОМА

Рассмотрим, как развивались представления о расположении электронов в атоме. Свое рассмотрение мы начнем с работы Резерфорда, так как на ее примере достаточно ясно виден конфликт между положениями классической физики и динамической картиной атома.

ГИБЕЛЬ КОНЦЕПЦИИ — НЕОБХОДИМОСТЬ НОВОЙ ИДЕИ. Одно из ранних описаний атома принадлежало Дж. Дж. Томсону, открывшему электрон. Он предположил (1904), что атом состоит из гомогенной сферы положительного заряда, в которую внедрены отрицательно заряженные электроны. Такая картина атома получила название «сливового пудинга». Основываясь на своих экспериментах по рассеиванию α-частиц, Резерфорд показал, что предложенная Томсоном картина неверна. Он предположил (1911), что атом имеет плотное положительное ядро, окруженное морем электронов. Плотность ядер по существующим оценкам приближалась к

* Недавно было показано, что хлороформ вызывает рак у некоторых животных.

известной в настоящее время плотности некоторых типов звезд, равной около 10^8 *тонн* на миллилитр!. (Средняя плотность Земли равна 5,5 г/мл.)

В соответствии с моделью Резерфорда в 1915 г. считали, что электроны движутся вокруг ядер по орбитам. Далее классическая физика постулировала, что при ускорении заряженной частицы излучается энергия. Таким образом, электроны должны постоянно испускать излучение, так как движение по кругу равносильно постоянному ускорению в новом направлении. Если электрон постоянно испускает энергию, то его орбита должна постоянно уменьшаться, в результате чего электрон будет приближаться к ядру. В конце концов он должен упасть на ядро! В процессе уменьшения орбиты электрон должен также испускать постоянно изменяющийся непрерывный спектр излучения. Эти предсказания не подтверждались экспериментом. Электрон не следовал предписаниям классической физики!

АТОМНЫЕ СПЕКТРЫ ИСПУСКАНИЯ. При нагревании до достаточно высокой температуры элемент начинает испускать свет. Если испускаемый свет пропустить через призму, то выходящий свет обычно не дает непрерывного спектра (например, типа радуги). Вместо этого наблюдаются вполне дискретные цветные линии («линейчатый спектр»), соответствующие характеристическим длинам волн. Для того чтобы объяснить это явление, Нильс Бор, ученик Резерфорда, сконструировал модель атома, в которой электрон движется по круговым орбитам вокруг ядра. По Бору, число этих орбит ограниченно, и они соответствуют определенным уровням энергии («квантовым уровням»). Иными словами, электронам запрещено существование вне этих орбиталей, и об их энергии говорят, что она *квантована*. Перемещение электрона с орбиты с низкой энергией на орбиту с высокой энергией требует поглощения определенного количества («кванта») энергии. При переходе электрона с высокоэнергетической орбиты на низкоэнергетическую излучается точно определенный квант энергии. Последняя особенность служит причиной появления ярких спектральных линий.

Картина атома, предложенная Бором, объясняет появление линейчатого спектра, но требует введения числа, описывающего каждую из отдельных орбит. Это число является постоянным для каждой орбиты и отражает энергию орбиты. Оно называется «главным», или «основным», квантовым числом. Главное квантовое число обозначают символом n. Для первой орбиты («главный квантовый уровень») $n = 1$, для второй — $n = 2$ и т. д.

Можно вычислить разность энергий (ΔE) между двумя энергетическими уровнями. Для этого требуется только знать длину волны (λ) света, испускаемого при переходе электрона с более высокого энергетического уровня на более низкий энергетический уровень. Зависимость разности энергий от длины волны выражается следующим уравнением:

$$\Delta E = hc/\lambda,$$

где ΔE — разность энергий, h — константа Планка ($6{,}6\cdot10^{-27}$ эрг·с или $6{,}625\cdot10^{-34}$ Дж·с), c — скорость света ($3{,}0\cdot10^{10}$ см·с$^{-1}$ или $3{,}0\cdot10^{8}$ м·с$^{-1}$), λ — длина волны испускаемого света (см).

Модель Бора оставалась непоколебленной до тех пор, пока А. Дж. Зоммерфельд не предположил, что некоторые из орбит являются эллиптическими и что для описания орбиты необходимо использовать два квантовых числа: первое (главное квантовое число n) характеризует большую ось эллипса, а второе (l) — его меньшую ось.

В 1896 г. Петер Зееман заметил, что если возбужденные атомы, использовавшиеся для получения линейчатого спектра, поместить в сильное магнитное поле, то число наблюдаемых линий возрастет. Это явление, так называемый эффект Зеемана, наводит на мысль о том, что описание энергетических состояний электрона должно также включать другое квантовое число m — магнитное квантовое число. Наконец, результаты исследований Штерна

и Герлаха (1921) потребовали введения четвертого квантового числа s — спинового квантового числа. Эти исследователи обнаружили, что в неоднородном магнитном поле поток газообразных атомов серебра разделяется на два луча, отклоняющихся от исходного пути на равное расстояние в противоположных направлениях.

Особенность четырех квантовых чисел атома была сформулирована в 1925 г. Вольфгангом Паули и известна теперь как **«запрет Паули»**: *два электрона одного и того же атома не могут иметь четыре одинаковых квантовых числа.*

ВОЛНОВАЯ КАРТИНА ЭЛЕКТРОНА. Альберт Эйнштейн в 1905 г. первый предположил, что свет может вести себя и как частица, и как волна. Однако только в 1924 г. де Бройль *количественно* охарактеризовал отношение между массой частицы и ее длиной волны. Именно де Бройль обосновал *дуалистическую* точку зрения на природу электрона, когда *электрон* рассматривают как структуру, обладающую свойствами и волны и частицы.

Приведенное ниже уравнение дает соотношение между длиной волны частицы, такой, как электрон, и ее моментом:

$$\lambda = h/mv,$$

где λ — длина волны частицы, h — постоянная Планка, m — масса частицы и v — скорость частицы.

В 1927 г. Гейзенберг указал на невозможность точного одновременного определения положения и момента (энергии) электрона. **Согласно принципу неопределенности Гейзенберга** (который важен только для малых частиц, таких, как электрон), увеличение точности определения положения частицы вызывает увеличение ошибки определения момента частицы, если эти определения проводятся одновременно.

На основании результатов, полученных усилиями многих исследователей, Эрвин Шрёдингер в 1926 г. применил математическое описание волнового движения к электрону, создав тем самым фундамент современной квантовой механики — волновое уравнение Шрёдингера. Волновое уравнение описывает субатомные частицы с точки зрения их волновой природы и, таким образом, противоречит боровской картине электрона, находящегося на вполне определенной орбите. Волновое уравнение позволяет рассматривать свойства электрона как вероятностные (наиболее вероятное расстояние от ядра и т. д.), оно дает физическую картину характеристических величин энергии и соответствующей волновой функции ψ для электрона. Одноэлектронная волновая функция, характеризующая положение электрона, называется *орбиталью*. Таким образом, мы будем говорить об электроне, занимающем какую-то орбиталь, а не орбиту.

КВАНТОВЫЕ ЧИСЛА. Мы уже знаем, как возникла необходимость в четырех числах для описания любого электрона даже до появления волновой механики. В связи с этим следует отметить, что попытка решить волновое уравнение для водорода также требует введения четырех «квантовых чисел»: n (основное, или главное, квантовое число), l (азимутальное квантовое число), m (магнитное квантовое число) и s (спиновое квантовое число).

Главное квантовое число характеризует основное расстояние (и энергию) от ядра до электрона. **Азимутальное квантовое число** определяет угловой момент электрона. Наиболее важно для нас то, что *величина l определяет геометрию наиболее вероятной области нахождения электрона.* **Магнитное квантовое число** объясняет ориентации различных орбиталей относительно друг друга. **Спиновое квантовое число** описывает «спиновую природу» (нет точной аналогии с обычным значением *спина*) электрона.

Четыре квантовых числа связаны друг с другом следующими правилами:

1. Главное квантовое число может принимать любое целое значение от $+1$ до ∞, т. е. $n = 1, 2, 3, 4, \ldots$.

2. Для любого данного значения n азимутальное квантовое число l может принимать значения в области от 0 до $n - 1$, т. е. $l = 0, 1, 2, 3, \ldots$ $\ldots, (n - 1)$.

3. Для любого значения l магнитное квантовое число m может принимать любое целое значение (включая нулевое) от $-l$ до $+l$, т. е. $m = -l, -l + 1, -l + 2, \ldots, 0, 1, 2, \ldots, +l$.

4. Для любого значения m спиновое квантовое число s может иметь только два значения: $-{}^1/_2$ или $+{}^1/_2$.

Первые три квантовых числа, взятые вместе, описывают некоторую определенную орбиталь. Каждая орбиталь может содержать максимум два электрона. Два электрона на одной орбитали будут характеризоваться одинаковыми значениями n, l и m, но один из них будет иметь $s = -{}^1/_2$,

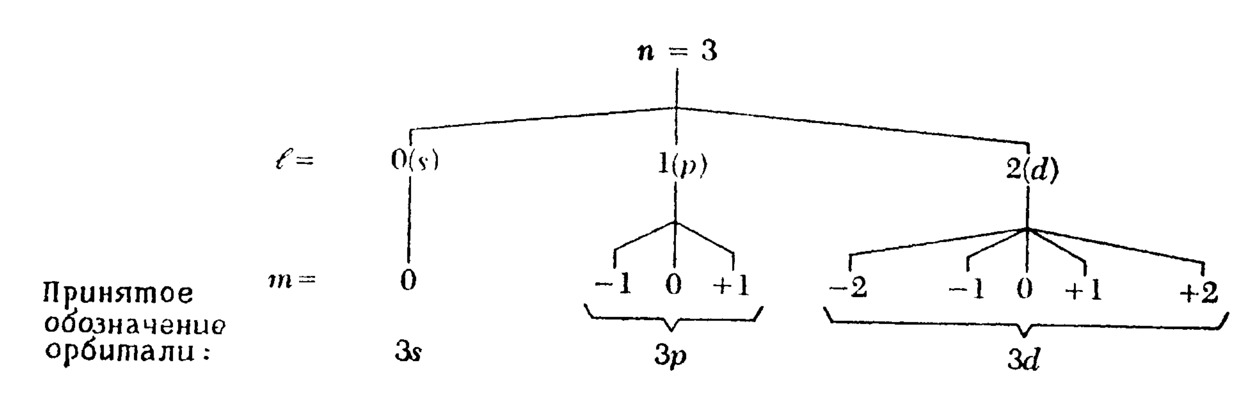


Рис. 1-1. Орбитали внутри третьего главного квантового уровня.

а второй $s = +{}^1/_2$. Если бы это было не так, то нарушался бы запрет Паули. Для иллюстрации на рис. 1-1 представлена классификация орбиталей, которые могут быть образованы, когда $n = 3$.

На основании периодического закона предположили, что общее число электронов, которые могут находиться на основном энергетическом уровне (орбита Бора или «оболочка»), равно $2n^2$, где n — квантовое число Бора. Это предположение более понятно теперь, когда стало очевидным, что «оболочки» состоят из орбиталей. Поскольку данному значению n соответствует n^2 орбиталей (рис. 1-1), то, следовательно, *общее* число электронов равно $2n^2$.

Химики-органики редко используют численные значения азимутальных квантовых чисел. Вместо этого они *значительно* чаще применяют буквенные обозначения; электрон, для которого $l = 0$, называют s-электроном, в случае $l = 1$ — p-электроном, при $l = 2$ — d-электроном и при $l = 3$ — f-электроном. Например, электрон, находящийся на втором главном квантовом уровне ($n = 2$) на орбитали $l = 0$, называется $2s$-электроном. В настоящее время волновая механика применяет вместо термина «орбита» термин «орбиталь». Ниже мы опишем некоторые свойства орбиталей без привлечения математики.

КАК ДАЛЕКО ОТ ЯДРА НАХОДИТСЯ ЭЛЕКТРОН? На старой картине атомов можно было провести линию от ядра до окружности орбиты и принять, что полученное расстояние является расстоянием до ядра. Как же мы теперь понимаем термин «расстояние до ядра», отбросив представление об электроне на орбите?

Рассмотрим зависимость $r^2\psi^2(r)$. Она даст нам вероятность нахождения электрона в тонком слое толщиной dr при данном расстоянии r от ядра. Подобные графики, называемые кривыми «радиального вероятностного распределения», показывают, где с наибольшей вероятностью можно обнаружить данный электрон. На рис. 1-2 представлены вероятностные распределения для орбиталей, представляющих наибольший интерес.

Из этих кривых видно, что для $1s$-орбитали область максимальной вероятности нахождения электрона находится на расстоянии 0,5 Å от ядра.

Это расстояние соответствует боровскому радиусу атома водорода, и, таким образом, модели Бора и волновой механики совпадают по крайней мере для водорода. Несмотря на то что в принципе имеется конечная вероятность нахождения электрона на бесконечном расстоянии от ядра, при удалении до 5 Å эта вероятность падает до одной миллионной.

Если мы теперь изучим радиальное распределение для 2*s*-орбитали, то найдем размытый максимум на расстоянии примерно около 2,6 Å от ядра. Однако около 0,4 Å находится еще и другой максимум! Существование этого внутреннего максимума вероятности отражает явление, называемое *«проникновением»*. Проникновение требует, чтобы электрон проводил около ядра

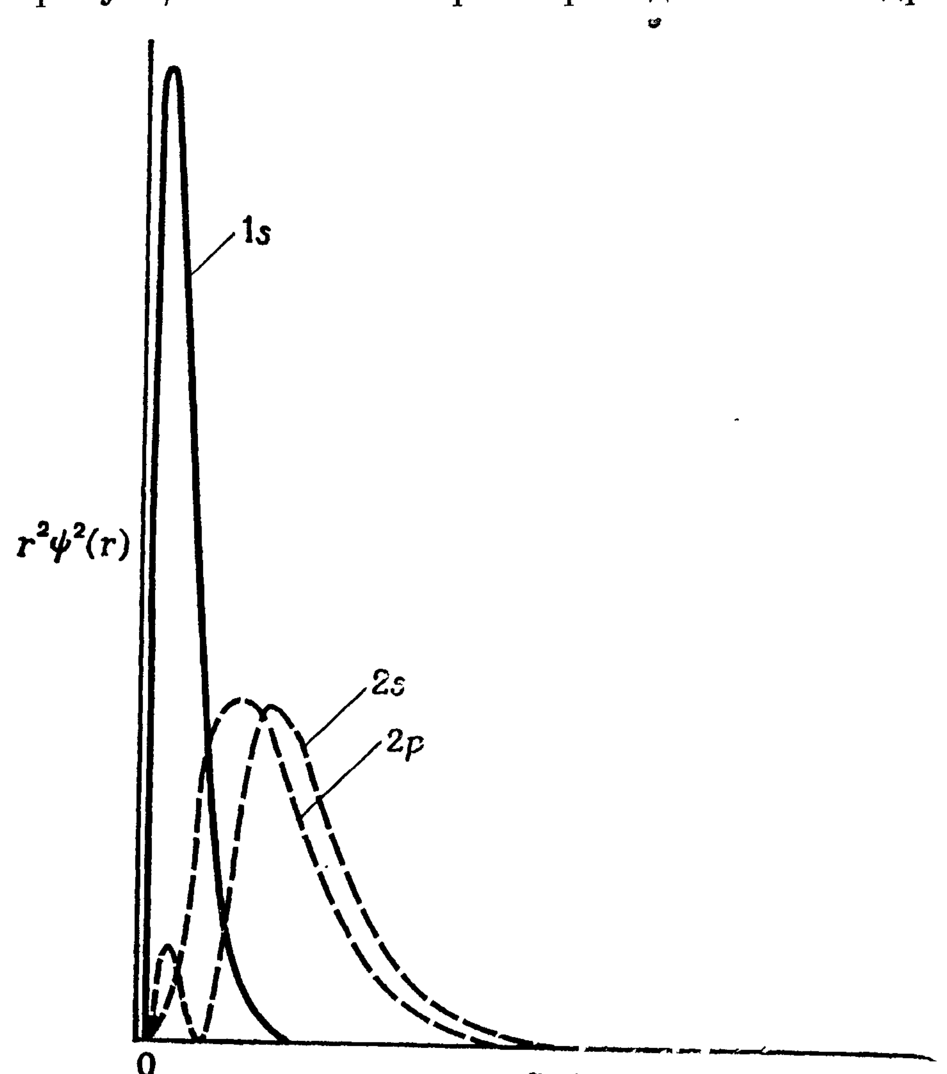


Рис. 1-2. Кривые вероятностного распределения для 1*s*-, 2*s*- и 2*p*-орбиталей.

Можно представить себе, что кривые получены следующим образом: а) мы поворачиваем орбиту во всех направлениях вокруг ядра, чтобы устранить зависимость от направлений, и б) строим график зависимости «размазанной» электронной плотности от расстояния *r* до ядра. Все кривые даны в одной и той же шкале.

больше времени, чем можно было бы предположить просто на основании главного квантового числа. Оно особенно важно для *s*- и *p*-орбиталей, так как понижает их энергию за счет приближения к ядру.

УЗЛЫ. Узлом называется место пространства, в котором любое свойство (или математическая функция) обращается в нуль. Трехмерный эквивалент узла называется *узловой поверхностью*. В случае атома узловая поверхность — это место пространства, где амплитуда волновой функции электрона обращается в нуль. Ядро представляет собой часть узловой поверхности для *p*-, *d*- и *f*-орбиталей, но не для *s*-орбиталей. Сопоставляя этот факт с тем, что минимум на кривой для 2*s*-орбитали (рис. 1-2) соответствует узловой поверхности, мы можем определить, сколько узловых поверхностей имеет интересующая нас орбиталь. 1*s*-Орбиталь не имеет никаких узловых поверхностей; 2*s*-орбиталь имеет один минимум на кривой на рис. 1-2 и соответственно одну узловую поверхность (сферической формы). 2*p*-Орбиталь имеет одну узловую поверхность, которая включает ядро; эта узловая поверхность плоская и называется *узловой плоскостью*.

КАКОВЫ ФОРМЫ АТОМНЫХ ОРБИТАЛЕЙ? Когда электрон рассматривают в свете теории вероятности, имеет смысл, хотя это и не совсем точно, описывать электрон как «облако», размытое по поверхности. Мы уже под-

робно рассмотрели распределение электронной плотности этих облаков относительно ядра, а теперь рассмотрим их форму.

s-Орбиталь обладает сферической симметрией относительно ядра; 1*s*- и 2*s*-орбитали нарисованы (в виде облаков) на рис. 1-3. Эти облака заключают области пространства, в которых электрон проводит 95% времени.

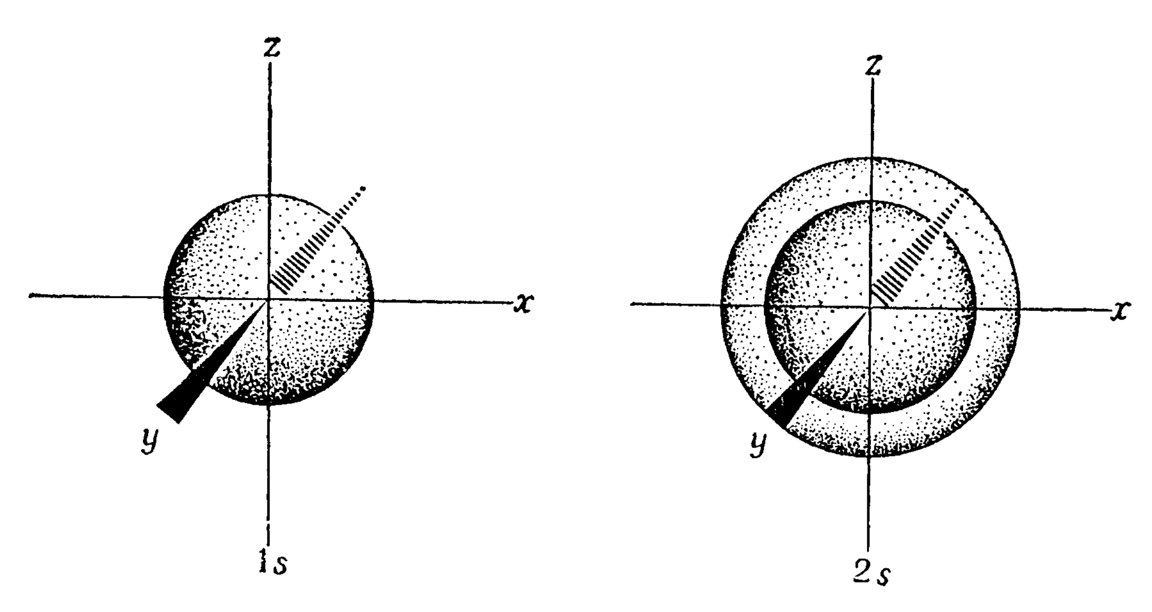


Рис. 1-3. Сравнение 1*s*- и 2*s*-орбиталей.

Для 2*p*-энергетического уровня *m* может принимать значения —1, 0 и +1. В изолированном атоме каждой из образующихся 2 *p*-орбиталей отвечает одна и та же энергия (говорят, что они *вырождены*), но они отличаются по своей ориентации в пространстве. Их обычно обозначают $2p_x$, $2p_y$ и $2p_z$. Формы и ориентация 2*p*-орбиталей представлены на рис. 1-4.

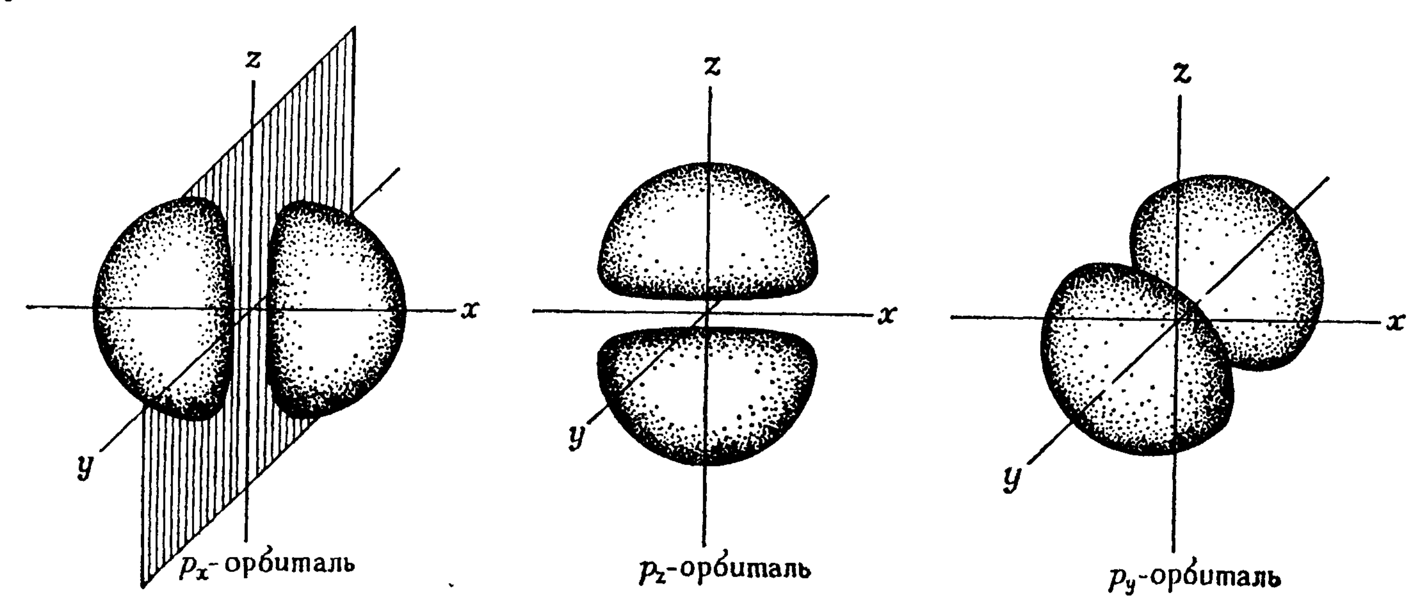


Рис. 1-4. Три 2*p*-орбитали. Узловая плоскость для p_x-орбитали заштрихована.

Узловая плоскость для любой из этих *p*-орбиталей содержит две оси, не входящие в эту орбиталь. Например, узловая плоскость для p_x-орбитали содержит оси *y* и *z*. На рис. 1-4 эта плоскость заштрихована.

СКОЛЬКО ОРБИТАЛЕЙ СУЩЕСТВУЕТ В АТОМЕ ВОДОРОДА? Для того чтобы предсказать общее число орбиталей, соответствующих определенной величине главного квантового числа, мы можем воспользоваться рис. 1-1. Например, когда $n = 3$, l может принимать значения, равные 0, 1 и 2; это состояние обозначают 3*s* ($n = 3$, $l = 0$), 3*p* ($n = 3$, $l = 1$) и 3*d* ($n = 3$, $l = 2$). При $n = 3$, $l = 0$, *m* может равняться только нулю, поэтому существует только одна 3*s*-орбиталь. В случае $n = 3$, $l = 1$, *m* может принимать значения —1, 0 и + 1, давая три 3*p*-орбитали. Если $n = 3$ и $l = 2$, *m* может быть —2, —1, 0, +1 и +2, давая в общем пять 3*d*-орбиталей. Таким

образом, на главном уровне $n = 3$ находится всего $1 + 3 + 5 = 9$ орбиталей.

Однако сколько этих орбиталей действительно существует в атоме водорода? Все! Орбитали, как и стенные шкафы, не перестают существовать даже тогда, когда они не заполнены. Отличие орбитали от шкафа состоит в том, что орбиталь может содержать максимум два электрона. Таким образом, водород имеет одну наполовину заполненную орбиталь ($1s$) и бесконечное множество свободных. Все орбитали, рассматривавшиеся до сих пор, называют «водородоподобными орбиталями», так как их расчеты основаны на взаимодействии одного электрона с одним протоном. Поскольку до сих пор мы не можем рассчитывать орбитальные характеристики для большинства элементов, мы рассматриваем их как водородоподобные орбитали.

ЭЛЕКТРОННЫЕ КОНФИГУРАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ В ОСНОВНОМ СОСТОЯНИИ. Правила отнесения квантовых чисел, которые мы рассмотрели, позволяют суммировать «типы» электронов, которые могут находиться в отдельном атоме, при условии, что мы знаем, какие из орбиталей заполнены, а какие не заполнены. При определении электронной конфигурации элементов в основном состоянии (состоянии с наименьшей энергией) мы используем **«принцип надстройки»**, т. е. заполнения доступных орбиталей в соответствии с их потенциальной энергией, причем в первую очередь орбиталей с наименьшей энергией. При заполнении вырожденных орбиталей (орбиталей, имеющих одинаковую потенциальную энергию) мы размещаем по одному электрону на каждой из вырожденных орбиталей (с одинаковым спином!); на вырожденной орбитали нельзя разместить два электрона до тех пор, пока каждая не получит как минимум одного. Этот порядок заполнения предписывается **правилом Гунда**. И наконец, что очень важно, мы предполагаем, что электронная структура атома с атомным номером $x + 1$ такая же, как у атома x, с добавлением одного электрона.

Существуют исключения из принципа надстройки, но они не представляют большого интереса для химиков-органиков. Необходимо только иметь в виду, что мы в конечном итоге предсказываем электронную конфигурацию ИЗОЛИРОВАННОГО атома в основном состоянии. В табл. 1-3 показан по-

Таблица 1-3

Порядок последовательного заполнения орбиталей

Вертикальная шкала не является пропорциональной, орбитали с высокой энергией расположены ближе друг к другу, чем орбитали с низкой энергией

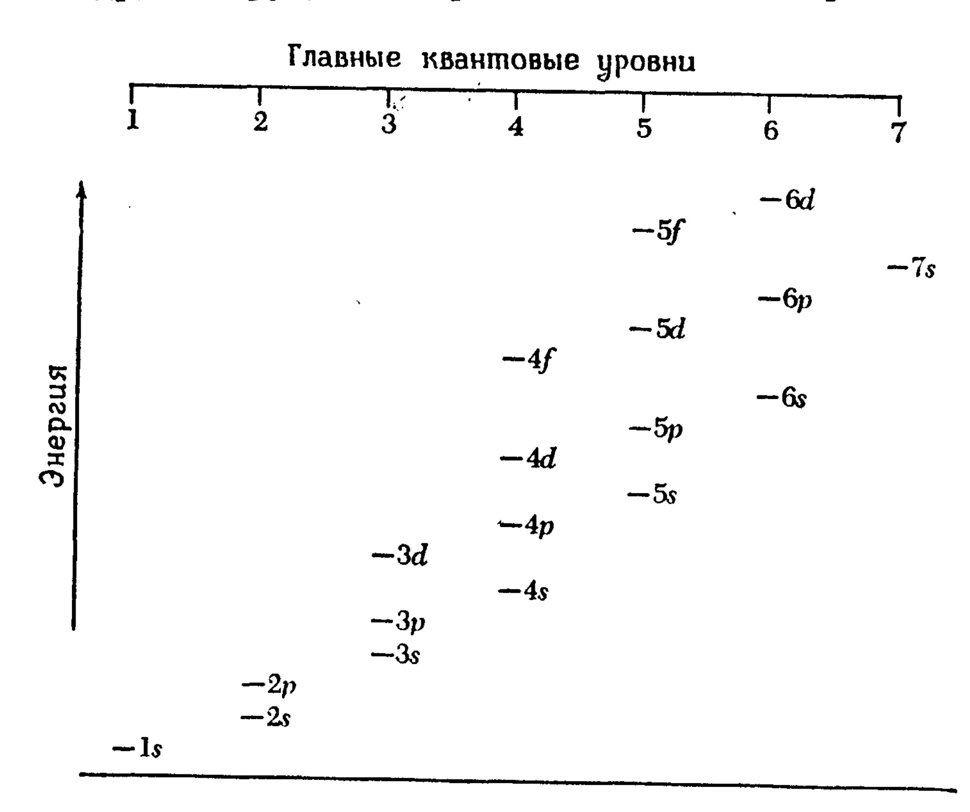


Таблица 1-4

Электронные конфигурации отдельных атомов в основном состоянии

Элемент	Конфигурация	$n = 1$			$n = 2$			$n = 3$ [a]		
		l	m	s	l	m	s	l	m	s
H	$1s^1$	0	0	$-\frac{1}{2}$						
C	$1s^2 2s^2 2p^2$	0	0	$-\frac{1}{2}$	0	0	$-\frac{1}{2}$			
		0	0	$+\frac{1}{2}$	0	0	$+\frac{1}{2}$			
					1	−1	$-\frac{1}{2}$			
					1	0	$-\frac{1}{2}$			
N	$1s^2 2s^2 2p^3$	0	0	$-\frac{1}{2}$	0	0	$-\frac{1}{2}$			
		0	0	$+\frac{1}{2}$	0	0	$+\frac{1}{2}$			
					1	−1	$-\frac{1}{2}$			
					1	0	$-\frac{1}{2}$			
					1	+1	$-\frac{1}{2}$			
O	$1s^2 2s^2 2p^4$	0	0	$-\frac{1}{2}$	0	0	$-\frac{1}{2}$			
		0	0	$+\frac{1}{2}$	0	0	$+\frac{1}{2}$			
					1	−1	$-\frac{1}{2}$			
					1	0	$-\frac{1}{2}$			
					1	+1	$-\frac{1}{2}$			
					1	−1	$+\frac{1}{2}$			
S	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$	0	0	$-\frac{1}{2}$	0	0	$-\frac{1}{2}$	0	0	$-\frac{1}{2}$
		0	0	$+\frac{1}{2}$	0	0	$+\frac{1}{2}$	0	0	$+\frac{1}{2}$
					1	−1	$-\frac{1}{2}$	1	−1	$-\frac{1}{2}$
					1	0	$-\frac{1}{2}$	1	0	$-\frac{1}{2}$
					1	+1	$-\frac{1}{2}$	1	+1	$-\frac{1}{2}$
					1	−1	$+\frac{1}{2}$	1	−1	$+\frac{1}{2}$
					1	0	$+\frac{1}{2}$	1	0	$+\frac{1}{2}$ *
					1	+1	$+\frac{1}{2}$	1	+1	$+\frac{1}{2}$ *

[a] Два электрона, обозначенные звездочками, не являются частью серы. Они включены, чтобы продемонстрировать превращение электронной конфигурации серы в конфигурацию инертного газа (аргона).

рядок последовательного заполнения, а в табл. 1-4 приведены электронные конфигурации основных состояний интересующих нас атомов.

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКАЯ НОМЕНКЛАТУРА. Для краткости вместо того, чтобы говорить, например, «атом водорода имеет один электрон на 1*s*-орбитали», говорят «водород $1s^1$» (читается *один-s-один*). Аналогично электронная конфигурация азота сокращенно обозначается $1s^2 2s^2 2p^3$, показывая, что два электрона находятся на 1*s*-орбитали, два — на 2*s*-орбитали и три — на 2*p*-орбиталях. Эту сокращенную номенклатуру иногда называют «спектроскопической номенклатурой». При таком написании электронной конфигурации элемента орбитали обычно перечисляются в порядке увеличения квантовых чисел (*n* и *l*), а не в порядке последовательного заполнения орбиталей.

1.4. СВОЙСТВА АТОМОВ

Несколько свойств атома особенно важны для лучшего понимания вопроса. К ним относится размер, потенциал ионизации, сродство к электрону и электроотрицательность.

РАЗМЕР. Размер атома не может быть указан точно. Это обусловлено тем фактом, что расстояние между ядром и электроном не фиксировано, а может меняться. Тем не менее, как отмечалось выше, вероятность нахождения электрона вдали от ядра очень мала.

Размер атома может быть определен различными способами, но обычно используется рентгеноструктурный анализ. Результаты таких исследований показывают, что размер атома уменьшается слева направо в данном периоде периодической системы элементов и увеличивается сверху вниз в каждой группе элементов периодической системы.

ПОТЕНЦИАЛ ИОНИЗАЦИИ И СРОДСТВО К ЭЛЕКТРОНУ. Минимальное количество энергии, необходимое для отрыва электрона от атома в газовой фазе, называют **потенциалом ионизации**. (Термин «отрыв» подразумевает перемещение электрона к чрезвычайно высоким значениям *n*.) Следовательно, потенциал ионизации характеризует легкость, с которой *катион* (положительно заряженный ион) образуется из нейтрального атома. Потенциалы ионизации некоторых атомов приведены в табл. 1-5.

Таблица 1-5

Потенциалы ионизации некоторых атомов [a]

Элемент	Потенциал ионизации, ккал/моль
Br	273
C	260
Cl	300
F	402
H	314
I	241
Li	124
N	335
Na	119
O	314

[a] Приведенные значения относятся к потере одного электрона. Потеря более одного электрона требует большей энергии.

Энергия, выделяющаяся тогда, когда атом приобретает электрон, называется **сродством к электрону** данного атома. Вот почему сродство к электрону является важным фактором при определении легкости, с которой *анион* (отрицательно заряженный ион) образуется из атома.

ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЬ. Химические свойства элемента зависят от поведения его электронов, особенно внешних. Следовательно, для химика важно все, что влияет на поведение этих электронов. Атомы притягивают электроны в разной степени, и способность атома притягивать его собственные внешние электроны служит мерой **электроотрицательности** атома. **Чем больше электроотрицательность элемента, тем сильнее притяжение между атомом и его внешними электронами.**

Было предпринято несколько попыток количественного описания электроотрицательности элементов. Наиболее часто используется шкала электроотрицательности Полинга*. Согласно этой шкале, наиболее электроотрицательным элементом является фтор, имеющий электроотрицательность 4. Обычно относительно высокая электроотрицательность характерна для классических неметаллов (табл. 1-6). Элементы, которые являются типичными

Таблица 1-6

Электроотрицательности элементов (шкала Полинга)

Элемент	Электроотрицательность
Водород (H)	2,1
Гелий (He)	—
Литий (Li)	1,0
Бор (B)	2,0
Углерод (C)	2,5
Азот (N)	3,0
Кислород (O)	3,5
Фтор (F)	4,0[a]
Кремний (Si)	1,8
Фосфор (P)	2,1
Сера (S)	2,5
Хлор (Cl)	3,0
Бром (Br)	2,8
Иод (I)	2,5

[a] Самая высокая электроотрицательность по шкале Полинга.

реакционноспособными металлами, имеют относительно низкую электроотрицательность (например, Na 0,9; Mg 1,2). В связи с этим металлы часто называют «электроположительными» в отличие от неметаллов, которые считают «электроотрицательными». В периодической системе **электроотрицательность уменьшается сверху вниз в каждой группе элементов, но увеличивается слева направо в данном периоде.**

Из предыдущих курсов химии вы можете вспомнить, что существуют два основных типа сил притяжения (связей) между атомами: «ионные» и «ковалентные» — и что они фактически находятся на противоположных концах в ряду типов связей. В простейших случаях положение данной связи на

* Лайнус К. Полинг, родился в 1901 г., дважды лауреат Нобелевской премии: по химии (1954 г.) и за мир (1963 г.).

этой шкале является функцией различия в электроотрицательностях элементов, участвующих в связи. Если это различие больше 1,7, то связь более чем на 50% ионная; если разница меньше 1,7, то связь более чем на 50% ковалентная. Например, разность электроотрицательностей цезия (Cs) и фтора (F) составляет 3,3 (| 4,0 — 0,7 |), и связь между цезием и фтором описывается как *ионная*. С другой стороны, связь между углеродом и хлором является *ковалентной*, так как разность электроотрицательностей этих элементов составляет только 0,5 (| 2,5 — 3,0 |).

Не отчаивайтесь, если вы забыли об ионных и ковалентных связях; они будут детально рассматриваться в следующей главе.

ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ

Анион. Отрицательно заряженный ион. Частица, в которой число электронов вокруг ядра превышает число протонов в ядре.

Атомная масса. «Средняя» относительная масса атома элемента. Необходимо говорить о средней массе, поскольку большинство элементов существует в виде смеси изотопов, каждый из которых имеет свою массу. Если элемент содержит a% изотопа с массой A и b% изотопа с массой B, то его атомная масса равна $(0{,}a \times A) + (0{,}b \times B)$. Атомные массы редко бывают целыми числами. Атомные массы элементов указаны в периодической системе, помещенной в конце книги.

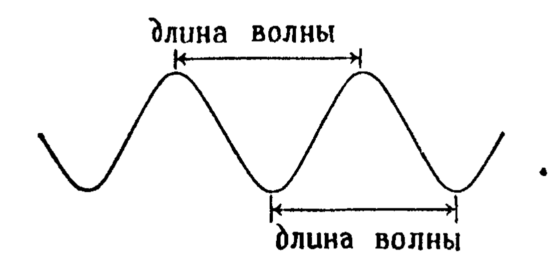
Атомный номер. Определяется числом протонов в ядре атома. Все изотопы данного элемента должны иметь одинаковый атомный номер. В атоме число электронов вокруг ядра равно числу протонов внутри ядра. Тем не менее, поскольку электроны могут быть приобретены или потеряны в процессе химических реакций, а число протонов при этом не меняется, атомный номер обычно определяется числом протонов в ядре, но не числом электронов вокруг ядра. Элементы расположены в периодической системе в соответствии с их атомными номерами.

Атомная орбиталь. Одноэлектронная волновая функция атома, которая описывается тремя квантовыми числами (главным, азимутальным и магнитным). На каждой атомной орбитали можно разместить два электрона. Эти два электрона имеют одинаковые главное, азимутальное и магнитное квантовые числа, но разные спиновые квантовые числа.

Атомные орбитали могут быть различной формы. Наиболее важными атомными орбиталями для химика-органика являются 1*s*-, 2*s*- и 2*p*-орбитали; их формы показаны на рис. 1-3 и 1-4. В следующей главе мы узнаем, как атомы взаимодействуют друг с другом, используя электроны, находящиеся на их атомных орбиталях.

Вырождение. Термин, использующийся для описания двух или более частиц или явлений, которые при нормальных условиях имеют одинаковую энергию. Например, три 2*p*-орбитали обладают одинаковой энергией и про них говорят, что они вырождены. Однако 1*s*- и 2*s*-орбитали имеют разную энергию и *не* являются вырожденными.

Длина волны. Расстояние между двумя соседними подобными точками на одной волне. Например, длина волны (см. рисунок, приведенный ниже) — это расстояние между двумя соседними пиками *или* двумя соседними впадинами. (Эти расстояния одинаковы.)



Длина волны — одно из характеристических свойств волны. В химии длина волны измеряется в метрах или долях метра.

Изотопы. Атомы одного и того же элемента, отличающиеся по числу нейтронов в ядре и, следовательно, по своему массовому числу. Изотопы, будучи производными одного и того же элемента, содержат одинаковое число протонов. Большинство элементов имеет несколько изотопов, однако существуют и исключения. По-видимому, наиболее известным примером элемента, имеющего только один природный изотоп, служит фтор (^{19}F).

Некоторые из изотопов радиоактивны и поэтому используются при диагностике и лечении заболеваний. Радиоактивные изотопы, имеющие относительно короткое время жизни, получают искусственно. (Конечно, такие изотопы в природе обычно не существуют.) Тритий уже упоминался (разд. 1.1) как один из таких синтетических изотопов.

Другим примером служит радиоактивный иод (^{131}I), который имеет период полураспада 8 дней и используется для диагностики и лечения заболеваний щитовидной железы. Для стронция известны 16 изотопов, из которых наиболее известным является стронций-90 (^{90}Sr). Этот изотоп с периодом полураспада 28 лет возникает при ядерных взрывах и очень опасен для здоровья.

Катион. Положительно заряженный ион. Частица, в которой число электронов вокруг ядра меньше числа протонов в ядре.

Линейчатый спектр. Совокупность дискретных линий всей области видимого света от одного конца (красного) до другого (фиолетового). Вы можете представить себе, как выглядит линейчатый спектр, если вообразите, что вы смотрите на радугу через решетку с очень узкими промежутками между вертикальными стержнями неодинаковой толщины. При этом вы увидите несколько линий изменяющихся оттенков красного, оранжевого, желтого, зеленого, голубого, синего и фиолетового цветов.

Линейчатый спектр возникает при переходе электрона с орбитали с высокой энергией на орбиталь с низкой энергией. Поскольку эти орбитали отличаются по своим энергиям на дискретные величины (говорят об «энергетических уровнях»), то результатом является серия дискретных цветных линий, а не цветовой континуум, подобный радуге. [Существует прямая корреляция между энергией, разделяющей две орбитали, и длиной волны света, испускаемого при переходе электрона с высокоэнергетической орбитали на низкоэнергетическую.]

Нейтрон. Нейтральная частица с массовым числом 1, найдена во всех ядрах с массой больше 1.

Основное состояние. Состояние частицы, характеризующееся низкой энергией. Если частица поглощает энергию, она переходит в *возбужденное состояние*, характеризующееся высокой энергией.

Период полураспада. Время, требующееся для того, чтобы 50% исходного материала претерпело определенные превращения. Это понятие может быть использовано при описании как обычных химических реакций, так и распада радиоактивных изотопов.

Потенциал ионизации. Энергия, необходимая для удаления электрона от атома на бесконечное расстояние. Энергия, требующаяся для удаления первого электрона (обычно наиболее удаленный электрон), называется первым потенциалом ионизации; энергия, необходимая для удаления второго электрона, называется вторым потенциалом ионизации и т. д. Металлы имеют низкие потенциалы ионизации, а неметаллы — высокие.

Правило Гунда. При заполнении орбиталей с одинаковой энергией на каждой орбитали размещается по одному электрону, прежде чем какая-либо из этих вырожденных орбиталей получит два электрона. Ниже это правило иллюстрируется на примере последовательного размещения шести электронов на 2*p*-энергетическом уровне.

1.	↑			4.	↑↓	↑	↑
	2*p*	2*p*	2*p*		2*p*	2*p*	2*p*
2.	↑	↑		5.	↑↓	↑↓	↑
	2*p*	2*p*	2*p*		2*p*	2*p*	2*p*
3.	↑	↑	↑	6.	↑↓	↑↓	↑↓
	2*p*	2*p*	2*p*		2*p*	2*p*	2*p*

Правило Гунда позволяет проследить за электронными структурами элементов, которые образуются в результате последовательного добавления в электронное окружение ядра одного электрона за другим. Построение следует так называемому принципу надстройки.

Протон. Положительно заряженная частица, заряд которой по величине равен заряду электрона (но противоположен по знаку). Содержится во всех ядрах. Протон *является* ядром атома водорода, вследствие чего водородный атом, потерявший свой единственный электрон, называют протоном.

$$H\cdot \rightarrow e^{\ominus} + H^{\oplus}$$

атом водорода электрон протон

α-Частица (альфа-частица). Частица, содержащая два нейтрона и два протона и несущая заряд +2. Эти частицы идентичны ядру обычных атомов гелия (атомный номер 2, массовое число 4). Поток таких частиц называют α-лучами. α-Лучи испускаются при некоторых типах радиоактивного распада.

Электроотрицательность. В общем смысле электроотрицательность означает «сродство к электронам». Обычно химики используют это выражение, подразумевая степень притяжения между ядром и электронами на внешней орбитали (орбиталях). Наиболее электроотрицательные элементы расположены в верхнем правом углу периодической системы элементов; к их числу относятся фтор, кислород и азот. Наименее электроотрицательные элементы, называемые электроположительными, включают щелочные (группа I) и щелочноземельные (группа II) металлы. Электроотрицательность играет основную

роль при определении природы взаимодействия между атомами при протекании реакции. Этот аспект химии будет описан в гл. 2.

Энергия связывания. Энергия, за счет которой составные частицы атома удерживаются вместе. Это энергия, которая выделится при его образовании из нейтронов, протонов, электронов, находящихся в бесконечности.

ЗАДАЧИ

1. Чем отличаются:

а) массовое число и атомный номер
б) атомная масса и атомный номер
в) главное квантовое число и основное квантовое число
г) электроотрицательность и сродство к электрону
д) катион и анион
е) дейтерий и тритий
ж) 2*s*-орбиталь и 2*p*-орбиталь
з) орбита и орбиталь

2. С помощью «Справочника химика» определите 10 элементов с атомным номером меньше 92, имеющих изотопы, которые а) радиоактивны и б) не встречаются в природе.

3. Какой вклад в теорию атома был сделан следующими учеными:

а) Паули
б) де Бройлем
в) Бором
г) Резерфордом
д) Штерном и Герлахом
е) Зееманом
ж) Шрёдингером
з) Полингом

4. а) Какие из следующих орбиталей не имеют узловой поверхности: 1*s*, 2*s* и 2*p*? б) Какие из перечисленных орбиталей имеют узловую плоскость?

5. Сравните и укажите различия в электронных конфигурациях углерода и кремния.

6. Используя данные, приведенные в табл. 1-2, рассчитайте атомные массы а) кислорода, б) бора и в) азота.

7. Будет ли сродство атома к электрону равно по величине потенциалу ионизации аниона этого атома? Поясните ваш ответ.

8. Какие из следующих пар атомов должны образовывать связи, имеющие более чем на 50% ионный характер: а) HBr; б) HCl; в) HI; г) LiBr; д) BrCl; е) CO?

9. В то время как процесс надстройки обеспечивает заполнение орбитали, данные по потенциалам ионизации указывают на то, что электроны уходят от атома в соответствии с их квантовыми числами. Предложите объяснение этому различию.

10. Сказано, что внутри данного главного квантового уровня *s*-орбиталь более «электроотрицательна», чем соответствующая *p*-орбиталь. Обоснуйте эту разницу, используя *электроотрицательности орбиталей.*

11. Сколько протонов и сколько нейтронов имеется в ядрах изотопов хлора с массовыми числами а) 35 и б) 37?

12. Число протонов в ядре галогенов увеличивается в ряду $I > Br > Cl > F$. Хотя увеличение числа протонов в ядре должно было бы привести к тому, что электроны вокруг ядра удерживались бы более прочно, потенциалы ионизации галогенов *уменьшаются* в ряду $F \rightarrow Cl \rightarrow Br \rightarrow I$. Объясните это кажущееся противоречие.

13. Какая связь существует между способом написания формулы и электроотрицательностью элементов, составляющих эти формулы? Обоснуйте ваш ответ для следующих формул: $NaCl$, $CaBr_2$, HCl, $BrCl$, H_2O, H_2SO_4. Можно ли то же самое сказать о комплексных анионах? Воспользуйтесь следующими примерами: CrO_4^{2-} (хромат-ион), SO_4^{2-} (сульфат-ион), NO_3^- (нитрат-ион), MnO_4^- (перманганат-ион).

2. ОТ СВЯЗЕЙ К МАЛЫМ МОЛЕКУЛАМ

2.1. ВВЕДЕНИЕ

В начале настоящей главы мы расскажем о том, как атомы могут объединяться в молекулы. Рассмотрев различные типы связей, которые существуют в органических соединениях, мы обсудим *теорию молекулярных орбиталей* и применение этой теории для описания связей в некоторых малых молекулах. Затем мы перейдем к *теории отталкивания электронных пар валентной оболочки* и к понятию *гибридизации*, которые помогут нам представить образование связей в более сложных молекулах. Далее мы кратко расскажем о том, как *структуры Льюиса* используются для представления органических молекул. Часть этого рассказа будет посвящена расчету заряда («формального заряда») на атомах в молекулах. Наконец, мы остановимся на очень важной для понимания строения и реакций органических соединений *теории резонанса.*

Важно, чтобы к концу главы у читателя создалось ясное представление о гибридизации, структурах Льюиса и резонансе. К этим понятиям нам неоднократно придется обращаться в последующем изложении.

2.2. КАК МЫ МОЖЕМ ОПРЕДЕЛИТЬ ПОНЯТИЕ «СВЯЗЬ»?

Для того чтобы можно было сказать, что между двумя частицами, будь то индивидуальные атомы или очень большие молекулы, существует связь, аддукт (т. е. новая комбинированная частица), образовавшийся из компонентов, должен иметь «разумное время жизни». На заре органической химии «разумное время жизни» означало, что *нечто* существует достаточно долго, чтобы *его* можно было налить в бутылку и поставить на полку. Позже это выражение получило более широкое значение, означающее, что аддукт должен иметь достаточное для измерения время жизни. С совершенствованием методов исследования последнее сократилось. Стало очевидным, что любое временное определение связи, так же как и большинство определений, основанных на эксперименте, зависит от доступной точности измерений и, следовательно, результаты будут варьировать. *В конце концов пришли к выводу, что связь между двумя частицами лучше всего определять через энергию, которую система теряет при образовании аддукта.* Рассмотрим, например, две частицы, которые сначала находятся так далеко друг от друга, что практически не взаимодействуют между собой. По мере того как эти частицы сближаются, они все сильнее притягивают друг друга, выделяя энергию. Именно эта выделенная энергия, т. е. энергия, которой система частиц больше не обладает, и есть, по нашему определению, мера «связи» между частицами. Чем больше выделилось энергии, тем сильнее связь между частицами.

2.3. КАКИЕ ТИПЫ СВЯЗЕЙ СУЩЕСТВУЮТ?

Строение большинства молекул можно объяснить с помощью двух типов связей: электростатической и ковалентной. В данной главе мы обсудим природу и свойства этих связей.

ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИЕ СВЯЗИ

Мы начнем с рассмотрения **электростатической связи**, образующейся в результате притяжения между противоположно заряженными частицами. В этом случае возможны три типа взаимодействий: **ион-ионные (ионные связи), ион-дипольные и диполь-дипольные.**

ИОННЫЕ СВЯЗИ. Реакция атома натрия (электроположительный элемент) с хлором (электроотрицательный элемент) является процессом переноса электрона (натрий отдает электрон хлору). При этом атом натрия

$$Na^0 + Cl^0 \rightarrow NaCl \text{ (или } Na^{\oplus}Cl^{\ominus})$$

или

$$(1s^22s^22p^63s^1)^0 + (1s^22s^22p^63s^23p^5)^0 \rightarrow (1s^22s^22p^6)^{\oplus} + (1s^22s^22p^63s^23p^6)^{\ominus}$$

или

$$Na\cdot + \cdot\ddot{\underset{..}{Cl}}: \rightarrow Na^{\oplus} + :\ddot{\underset{..}{Cl}}:^{\ominus}$$

Рис. 2-1. Разные способы написания реакции атома натрия с атомом хлора.

При последнем варианте написания символы элементов подразумевают также и внутренние электроны; подробно показаны только внешние (валентные) электроны.

становится положительно заряженным ионом натрия, а хлор — отрицательно заряженным ионом хлора (рис. 2-1). Эти противоположно заряженные ионы притягиваются друг к другу, и потенциальная энергия такой ионной

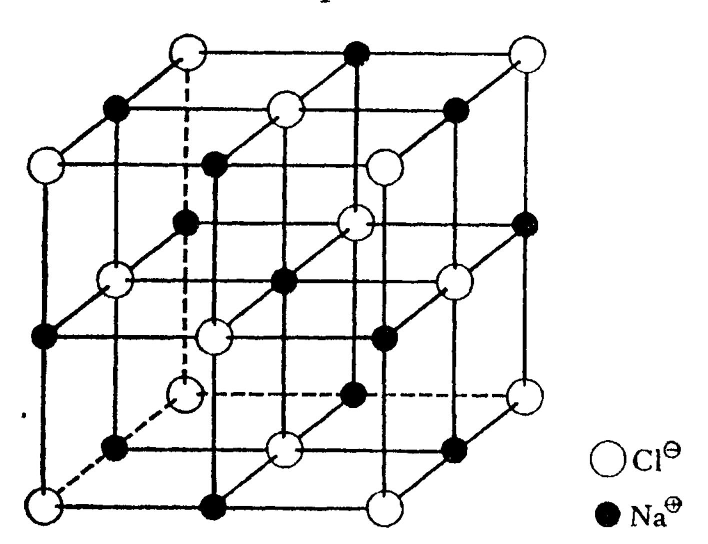


Рис. 2-2. Кристаллическая решетка хлорида натрия.

Линии не являются связями и нарисованы для лучшего восприятия. В кристалле ионы соприкасаются.

системы уменьшается по мере того, как они сближаются. По достижении какого-то минимума потенциальная энергия системы будет снова увеличиваться, когда оба иона начнут претендовать на одно и то же пространство. *Уменьшение энергии, происходящее при сближении ионов, отражает прочность связи между* $Na^{\oplus}$ *и* $Cl^{\ominus}$. Несколько способов изображения реакции между атомом натрия и атомом хлора изображено на рис 2-1.

Ионные соединения обычно представляют собой твердые тела с высокими температурами плавления. В этих телах ионы занимают строго определенные положения, называемые узлами кристаллической решетки. Как показано на рис. 2-2, в ионных кристаллах ни один из катионов не принадлежит ни одному из анионов. Например, в кристалле хлорида натрия у каждого иона — шесть эквивалентных соседей (*но нет молекул!*). Более того,

связь между противоположно заряженными ионами не имеет пространственной направленности. Иначе говоря, ион в решетке удерживается связью, которая не имеет определенного направления в пространстве.

Если рассматривать один ион из пары ионов, то *другой* ион обычно называется «противоионом». Так, в хлориде натрия ионы $Na^{\oplus}$ и $Cl^{\ominus}$ являются противоионами.

ИОН-ДИПОЛЬНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ. Молекула воды полярна. Кислородный «конец» обогащен электронами по сравнению с водородным «концом», так как электроотрицательность кислорода больше, чем водорода. Химик отметил бы это неравное распределение электронной плотности, написав символ δ + у более положительного конца молекулы и символ δ —

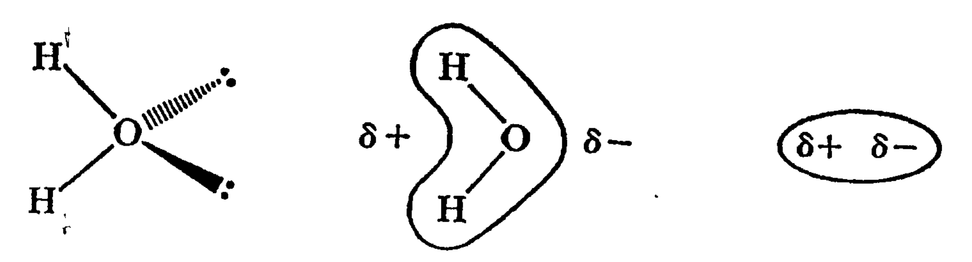


Рис. 2-3. **Различные изображения полярности воды.**

проекция связи по направлению к наблюдателю; проекция связи в сторону наблюдателя; — связи, находящиеся в плоскости бумаги. *Такое условное изображение, использующееся по всей книге, удобно для изображения пространственного характера ковалентной связи,* описанного в следующем разделе.

у отрицательного (рис. 2-3). Вообще, если химики хотят показать, что по электронной плотности один конец молекулы или связи немного отличается от другого, они пользуются символами δ + или δ —*.

Мы можем заменить такой полярной молекулой один из ионов в ион-ионной связи. Это вызовет электростатическое притяжение между оставшим-

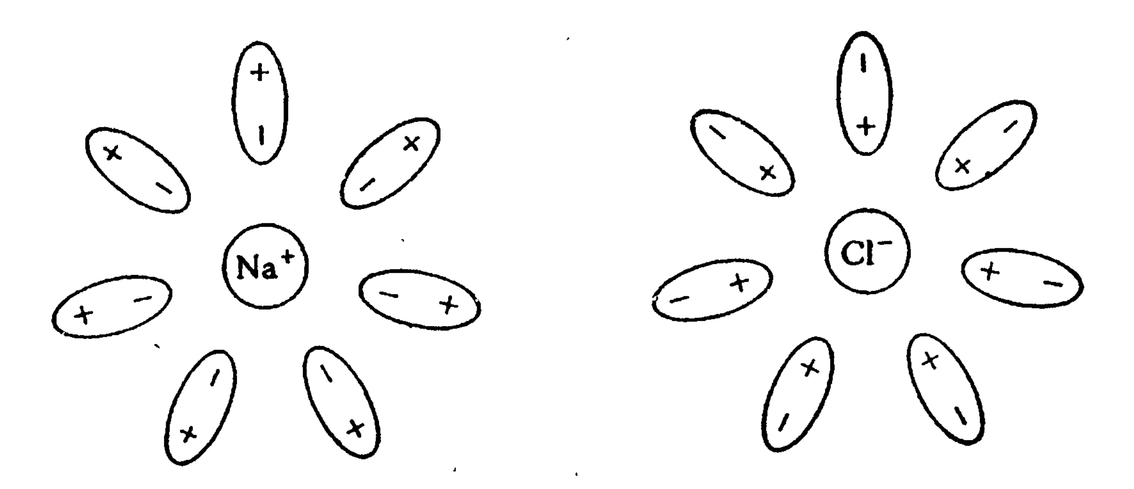


Рис. 2-4. Сольватация ионов натрия и хлора.

ся ионом и противоположно заряженным концом полярной молекулы. Полярность молекулы воды является следствием полярной природы связи О — Н (рассматриваемой ниже); отсюда и название *ион-дипольное взаимодействие*. Самое обычное проявление ион-дипольного взаимодействия — растворение неорганического соединения (например, NaCl) в высокополярном растворителе (например, H_2O). В этих условиях ионы ассоциируют с растворителем (т. е. *сольватируются*); если растворителем служит вода, процесс называется *гидратацией* (рис. 2-4). Уменьшение энергии, происходящее в процессе сольватации иона, называется *энергией сольватации* данного иона.

---

* Греческая буква дельта δ используется в химии в нескольких значениях. В данном случае она означает «немного».

Ион-дипольные взаимодействия сравнительно слабы, поэтому не существует молекул, в которых имелись бы исключительно ион-дипольные взаимодействия.

ДИПОЛЬ-ДИПОЛЬНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ. Если ион, участвующий в ион-дипольном взаимодействии, замещают на другую полярную молекулу, то создается ситуация для возникновения *диполь-дипольного взаимодействия*. Отметьте, что молекулы воды на рис. 2-5, *а* расположены таким образом, что противоположно заряженные концы полярных молекул сближены. Подобная картина высокоассоциированного переплетения молекул объясняет относительно высокую температуру плавления, высокую вязкость

а

(дезоксирибоза) (дезоксирибоза)

цитозин-гуанин

(дезоксирибоза) (дезоксирибоза)

тимин-аденин

б

Рис. 2-5. Межмолекулярные водородные связи в воде (*а*) и водородные связи во фрагменте гена (*б*).

Две очень длинные цепи ДНК удерживаются в правильном положении по отношению друг к другу за счет различных сил, включая водородные связи. (*McGilvery R. W.*: Biochemical Concepts, Philadelphia, W. B. Saunders Company, 1975.)

(сопротивление к течению) и низкое давление паров воды. Этот особый тип притяжения — водородная связь — представляет собой один из самых сильных типов диполь-дипольного взаимодействия, но и она существенно слабее ионной связи.

Водородную связь иногда удобно представить себе в виде протона ($H^{\oplus}$), служащего мостиком для двух электронных пар. По одной такой электронной паре находится на каждом из атомов, между которыми существует водородная связь. Факторы, обусловливающие наличие водородной связи, обсуждаются в разд. 2.6.

Для того чтобы показать, что водородные связи важны также в молекулах более сложных, чем вода, и то, как они могут удерживать сложные молекулы на фиксированном расстоянии друг от друга, на рис. 2-5 приведены водородные связи между двумя очень маленькими фрагментами гена. Ген является очень сложной молекулой, которая должна сохранять точно определенную геометрию с тем, чтобы передавать правильную генетическую ин-

формацию. Водородные связи, показанные на рис. 2-5, *б*, играют решающую роль в обеспечении этой геометрии.

---

1. Какие общие характеристики имеют ионные, ион-дипольные и диполь-дипольные связи? Чем они отличаются?

КОВАЛЕНТНЫЕ СВЯЗИ

Связи, природу которых мы рассматривали до сих пор, были образованы за счет притяжения между противоположно заряженными частицами. Возникает вопрос, могут ли быть связаны два атома, если один из них не способен отдавать свой электрон или электроны другому. (Такая ситуация может возникнуть либо из-за высокого потенциала ионизации первого атома, либо из-за низкого сродства к электрону второго атома.) Ответ: ДА.

Два или большее число атомов могут образовывать связь, если они *обобществляют* между собой пару электронов. Наиболее известная связь такого типа — когда объединяются два электрона от двух атомов (по одному от каждого). Двухэлектронная связь возникает в результате увеличения электронной плотности между двумя ядрами*. Можно себе представить, что каждое из ядер прочно связано с двумя электронами, и в результате оба ядра удерживаются в непосредственной близости друг от друга. Связь, которая требует взаимодействия (или «перекрывания») двух атомных орбиталей атомов, вовлеченных в связь, называется **ковалентной связью**. Электронная пара в этой связи поделена между двумя атомами**. В конечном счете ионные и ковалентные связи представляют два крайних случая в спектре типов связей (рис. 2-6). Промежуточной является *поляризованная ковалентная связь*, в которой поделенная электронная пара расположена ближе к одному из атомов (более электроотрицательному). В дальнейшем мы будем следовать обычной практике, называя как ковалентные, так и полярные ковалентные связи просто «ковалентными связями».

A : A	B : A	$M^{\oplus}$: $A^{\ominus}$
электроны принадлежат обоим атомам в равной мере	электроны принадлежат обоим атомам не в равной мере	электроны смещены к одному из атомов

Рис. 2-6. Переход от ковалентной связи к ионной.

Электроотрицательность элементов убывает в ряду $A > B > M$. *Очень* часто и ковалентную и полярную ковалентную связи называют «ковалентными связями». Полярную ковалентную связь иногда называют поляризованной ковалентной связью.

В последующих разделах мы увидим, как с помощью молекулярных орбиталей можно нарисовать картину ковалентного связывания.

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ОРБИТАЛИ. Строение молекулы с точки зрения теории молекулярных орбиталей является логическим следствием атомно-орбитальной картины атома (гл. 1). При рассмотрении атомных орбиталей электроны вокруг ядра атома относили к разным энергетическим уровням — орбиталям атома. *Этот метод, примененный здесь лишь по отношению к внешним, или валентным, электронам атома, позволяет создать молекулярную орбиталь из каждой атомной орбитали, перекрывающейся с другой атомной орбиталью.* Таким образом, перекрывание двух атомных орбиталей, по одной от каждого из двух атомов, дает две молекулярные орбитали; шесть перекрывающихся атомных орбиталей от шести атомов дают шесть молекулярных орбиталей и т. д.

---

* Хотя это и упрощение, но оно нас удовлетворяет.

** Это имеет место только в случае двух одинаковых атомов.— *Прим. ред.*

При заполнении молекулярных орбиталей соблюдаются те же правила, что и при заполнении атомных орбиталей:

1. Каждая молекулярная орбиталь может содержать максимум два электрона; молекулярная орбиталь, относящаяся к ковалентной связи, обычно содержит два электрона.

2. При заполнении вырожденных молекулярных орбиталей каждая из них должна получить по одному электрону, прежде чем любая из них получит два электрона.

3. Последовательность заполнения невырожденных молекулярных орбиталей такова, что первой заполняется орбиталь с наименьшей энергией и т. д.

Теперь, используя молекулярно-орбитальный подход к описанию ковалентной связи, мы объясним, почему водород является двухатомным газом, а гелий — одноатомным *и* почему кислород втягивается в магнитное поле (т. е. почему кислород парамагнитен).

2.4. СТРОЕНИЕ НЕКОТОРЫХ МАЛЫХ МОЛЕКУЛ

В начале данного раздела мы рассмотрим строение молекулы водорода.

МОЛЕКУЛА ВОДОРОДА. Атом водорода имеет один электрон, находящийся на 1*s*-атомной орбитали. Когда два атома водорода с электронами, имеющими противоположный спин (т. е. *спин-спаренными*), приближаются друг к другу, их атомные орбитали перекрываются с образованием молекулярной орбитали, которая включает оба протона (рис. 2-7). Такая молекулярная орбиталь «принадлежит» всей молекуле, а не отдельным атомам. Эта молекулярная орбиталь называется **связывающей,** потому что *ее энергия ниже энергии атомных орбиталей, из которых она образована.*

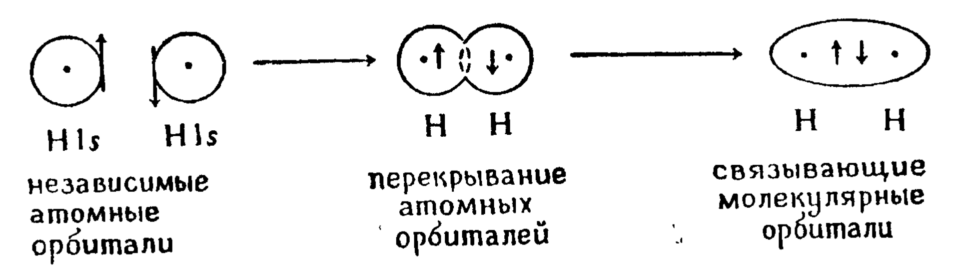


Рис. 2-7. Образование ковалентной связи Н—Н.

Стрелки, направленные вверх и вниз, представляют электроны с противоположным спином. Связывающая молекулярная орбиталь изображена схематически.

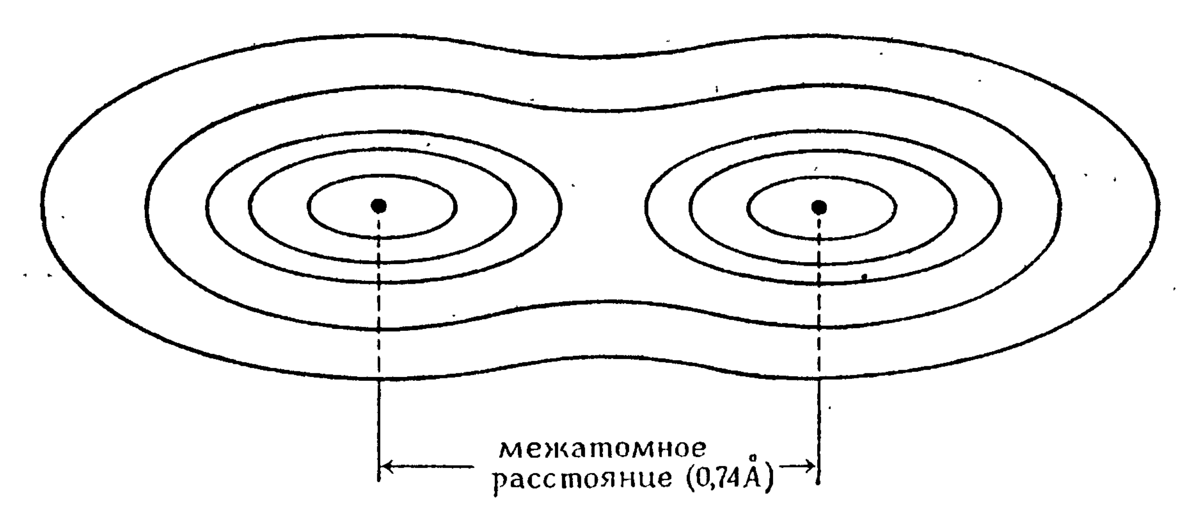


Рис. 2-8. Контурная карта электронной плотности связывающей молекулярной орбитали в H_2.

Протоны (т. е. ядра) изображены точками. Существенно, что имеется разрыв электронной плотности в пространстве между двумя ядрами.

Контурная карта электронной плотности (рис. 2-8) связывающей молекулярной орбитали, представленной на рис. 2-7, ясно показывает, что пара

электронов расположена между отдельными водородными ядрами, и молекулярная орбиталь полностью окутывает оба протона. Хотя оба электрона невозможно точно обозначить внутри молекулярной орбитали, оба протона занимают четко определенные положения внутри молекулярной орбитали и по отношению друг к другу. Последнее утверждение требует наличия некоторого постоянного расстояния между двумя связанными ядрами. Это расстояние (0,74 Å), называемое *длиной связи* или *межатомным расстоянием*, в действительности отражает расстояние, соответствующее минимуму потенциальной энергии между ядрами. Последняя контурная линия не означает, что вероятность нахождения электрона равна нулю, поскольку область

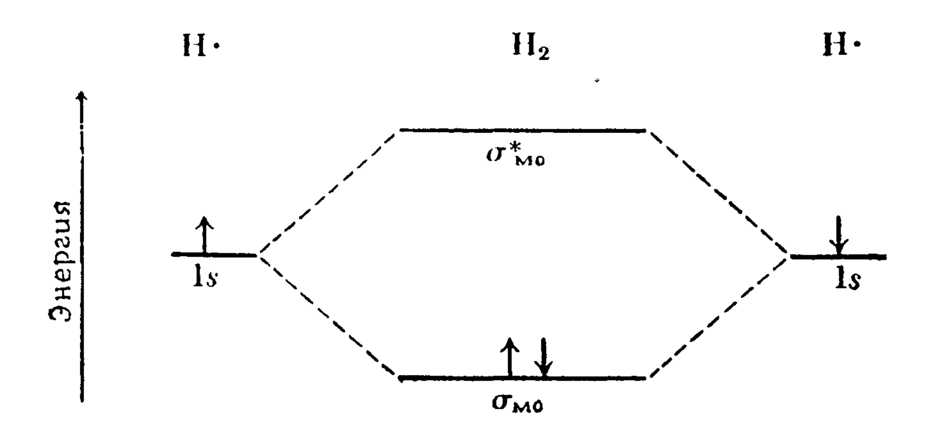


Рис. 2-9. Относительные энергии орбиталей в H· и H_2.

Связывающая молекулярная орбиталь обозначена σ. Два электрона на связывающей молекулярной орбитали имеют противоположные спины. Молекулярная орбиталь с высокой энергией обозначена σ*. Такая МО называется разрыхляющей и является вакантной.

нахождения электрона на молекулярной орбитали, так же как и на атомной орбитали, простирается до бесконечности. Скорее, последняя линия соответствует контуру 95%-ной вероятности (иными словами, в 95% времени вероятность нахождения электронов внутри крайней контурной линии необычайно высока).

Следует помнить, что всякий раз, когда мы комбинируем *n* атомных орбиталей, мы должны создать и *n* молекулярных орбиталей. Поэтому наша

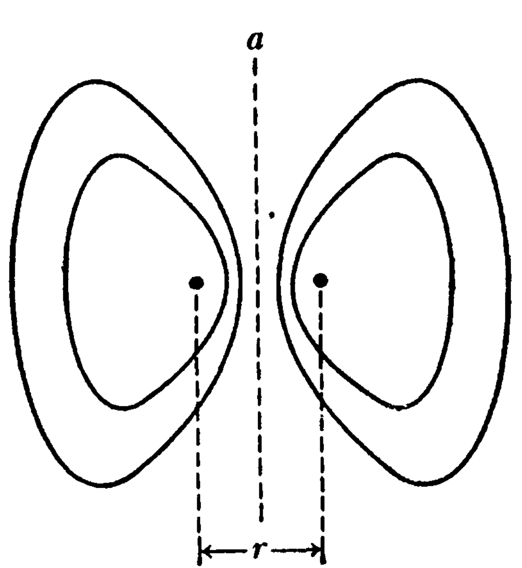


Рис. 2-10. Разрыхляющая молекулярная орбиталь (σ*) в H_2.

r — межъядерное расстояние; *a* — проекция узловой плоскости. Сравните этот рисунок с рис. 2-8. Отметим, что в отличие от связывающей МО на рис. 2-8 разрыхляющая орбиталь не имеет контура, охватывающего *оба* ядра (жирные точки).

картина молекулы водорода должна быть расширена с тем, чтобы включить вторую молекулярную орбиталь с энергией, более высокой, чем у молекулярной орбитали, которая уже описана. Взаимозависимость между энергиями этих молекулярных орбиталей с высокой и низкой энергиями и энергиями атомных орбиталей в атомарном водороде показана на рис. 2-9.

Связывающая молекулярная орбиталь водорода (H_2) с низкой энергией предоставлена обоим электронам для образования связи. Молекулярная орбиталь с высокой энергией называется *разрыхляющей* (антисвязывающей) молекулярной орбиталью (рис. 2-10), поскольку она представляет собой как бы прерывность электронной плотности. *Разрыхляющая молекулярная орбиталь* имеет более высокую энергию, чем атомные орбитали, образующие ее. Эта орбиталь вакантна.

3—0923

Обе орбитали водорода — и связывающую, и разрыхляющую — обозначают как σ-орбитали (греческая буква сигма), поскольку они обладают круговой симметрией (ось симметрии соответствует межъядерной оси). Для того чтобы их различать, разрыхляющую орбиталь обозначают σ*. Аналогичную терминологию применяют и для соответствующих связей; так, связь в водороде называется σ-связью.

В гл. 1 мы отмечали, что у некоторых атомных орбиталей есть узлы (разд. 1.3). *Узлы могут быть также и у некоторых молекулярных орбиталей.* Так, рассматривая рис. 2-10, можно обнаружить разрыв электронной плотности между двумя ядрами разрыхляющей молекулярной орбитали σ*.

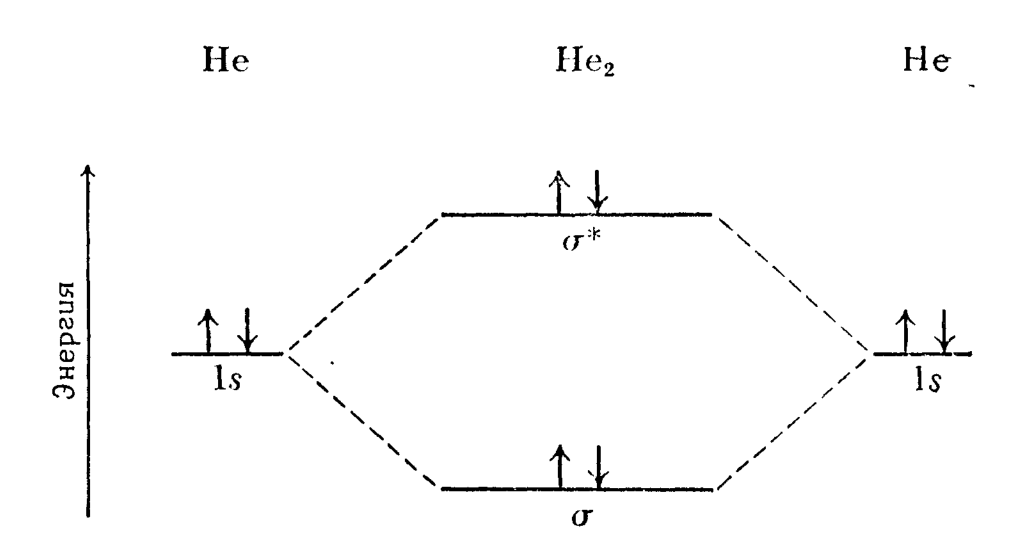


Рис. 2-11. Сравнение молекулярных орбиталей гипотетической молекулы He_2 с атомной 1s-орбиталью гелия. Для размещения четырех электронов обе молекулярные орбитали He_2 должны быть заполнены.

Этот разрыв существует там, где вероятность нахождения электронов равна нулю. *Совокупность таких точек и есть узловая поверхность.* Поскольку в данном случае узловая поверхность плоская, она является в действительности узловой плоскостью.

Энергия разрыхляющей атомной орбитали молекулы водорода выше, чем энергия связывающей, и это неслучайно. *Для молекулярных орбиталей данной пары энергия зависит от числа узлов: чем большим числом узлов обладает молекулярная орбиталь, тем выше ее энергия.* Разрыхляющая молекулярная орбиталь молекулы водорода содержит на один узел больше, чем связывающая. (На связывающей молекулярной орбитали отсутствует узел между атомами водорода.) Соответственно энергия разрыхляющей молекулярной орбитали молекулы водорода выше, чем энергия связывающей.

Для того чтобы изобразить два электрона, объединенные молекулярной или атомной орбиталью, часто используют прямую линию. Соответственно молекулярный водород может быть представлен любым из следующих способов: H_2, H:H, H··H и H — H. Химики-органики для обозначения ковалентной связи между двумя атомами пользуются прямой линией.

ПОЧЕМУ ГЕЛИЙ НЕ ЯВЛЯЕТСЯ ДВУХАТОМНЫМ ГАЗОМ? Мы можем ответить на этот вопрос, построив для He_2 диаграмму энергетических уровней молекулярных орбиталей (рис. 2-11). Каждый атом гелия включает два 1s-электрона, которые должны быть учтены при любой попытке построения He_2. Поскольку связывающая молекулярная орбиталь (σ) может быть занята только двумя из этих четырех электронов, оставшиеся два *должны* занять разрыхляющую орбиталь (σ*). *Суммарная стабилизация любой системы определяется разностью между числом электронов, находящихся на связывающих и разрыхляющих молекулярных орбиталях.* Поскольку молекула He_2 (рис. 2-11) содержит одинаковое число электронов на связывающих и разрыхляющих орбиталях, не происходит понижения энергии при объединении

двух атомов в молекулу He_2. Иначе говоря, стабилизация, достигнутая при заполнении связывающих молекулярных орбиталей, теряется при вынужденном заполнении разрыхляющих орбиталей.

Итак, мы установили, что стабильность He_2 не выше, чем He, т. е. требуется дополнительная энергия для того, чтобы два атома гелия удерживались вместе в молекуле He_2. Этим и объясняется существование гелия в атомарном (He), а не молекулярном (He_2) виде.

---

2. Можно ли ожидать, что $He_2^{\oplus}$ будет более стабилен, чем He_2 или He? Поясните ответ. (*Замечание:* $He_2^{\oplus}$ следует рассматривать как He_2 с уменьшенным на единицу числом электронов.)

ПЕРЕКРЫВАНИЕ ОРБИТАЛЕЙ, ВКЛЮЧАЮЩЕЕ *p*-ОРБИТАЛИ. Хотя при образовании H_2 и гипотетического He_2 перекрываются только *s*-орбитали, ковалентные связи могут быть образованы и за счет перекрывания дру-

Рис. 2-12. Связывающие и разрыхляющие орбитали, образованные 2*p*-орбиталями. Помните, что в большинстве случаев связывающие орбитали заполнены, а разрыхляющие вакантны Межъядерные оси показаны штриховой линией.

гих орбиталей. Если в таком перекрывании участвуют *p*-орбитали, то можно представить несколько различных типов связывающих и разрыхляющих молекулярных орбиталей, как это показано на рис. 2-12.

Первый тип перекрывания, показанный на рис. 2-12, представляет собой перекрывание между *s*- и *p*-орбиталями. Обратите внимание: на рисунке взаимодействие между этими орбиталями происходит вдоль главной оси *p*-орбитали. При таком расположении *s*- и *p*-орбиталей достигается максимальное их перекрывание. (Увеличение перекрывания весьма существенно, так как увеличивается прочность связи. Это пример принципа максимального перекрывания.) Перекрывание атомных *s*- и *p*-орбиталей приводит к двум молекулярным орбиталям, из которых одна является связывающей, а другая — разрыхляющей. Поскольку эти орбитали обладают круговой симметрией, их обозначают σ и σ^* соответственно. Тип перекрывания, обусловливающий их возникновение, называется σ-перекрыванием.

Второй тип перекрывания, показанный на рис. 2-12, предполагает наличие двух *p*-орбиталей, главные оси которых коллинеарны (т. е. лежат на одной прямой). Как и в предыдущем случае, перекрывание приводит к одной связывающей и одной разрыхляющей молекулярным орбиталям. (Энергия связывающей молекулярной орбитали ниже, а разрыхляющей — выше энергии изолированной атомной *p*-орбитали.) Поскольку эти орбитали обладают также круговой симметрией, они обозначаются σ и σ^* соответственно.

Третий тип перекрывания, показанный на рис. 2-12, также включает две *p*-орбитали, однако их главные оси параллельны. При взаимодействии

этих орбиталей тоже образуются связывающая и разрыхляющая молекулярные орбитали. Однако в отличие от предыдущих случаев эти молекулярные орбитали *не* обладают круговой симметрией и поэтому не могут быть σ- и σ*-орбиталями. Их называют соответственно π- и π*-орбиталями. Тип перекрывания, приводящий к образованию молекулярных π- и π*-орбиталей, называется π-перекрыванием. Обычно π-связи слабее σ-связей.

Прежде чем мы перейдем к следующему вопросу, обратим внимание на узловые поверхности молекулярных орбиталей, представленных на рис. 2-12. Отметим, что ни одна из трех связывающих молекулярных орбиталей не имеет узловой поверхности между двумя ядрами. Напротив, *каждая* разрыхляющая молекулярная орбиталь, показанная на этом рисунке, обладает узловой поверхностью, проходящей между двумя ядрами.

ПОЧЕМУ ГАЗООБРАЗНЫЙ КИСЛОРОД (O_2) ЯВЛЯЕТСЯ ПАРАМАГНИТНЫМ? Рассмотрим различные молекулярные орбитали, возникающие

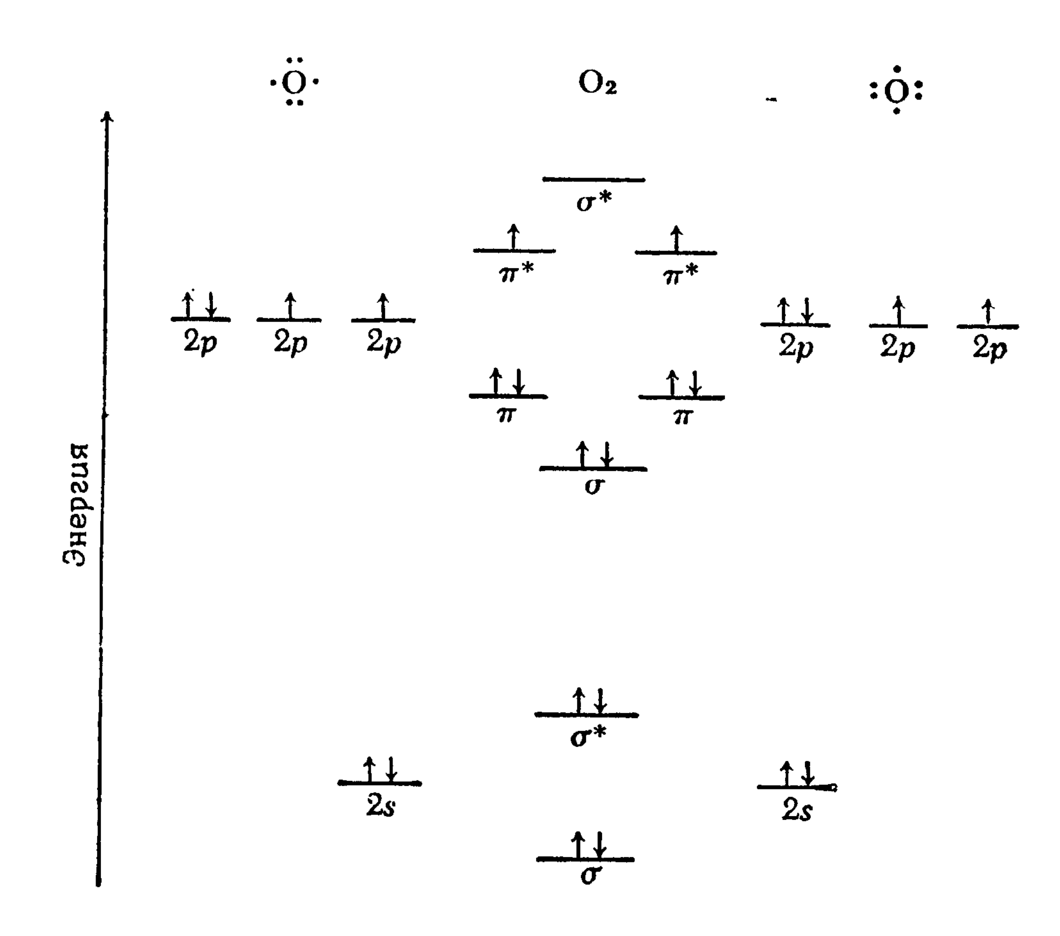


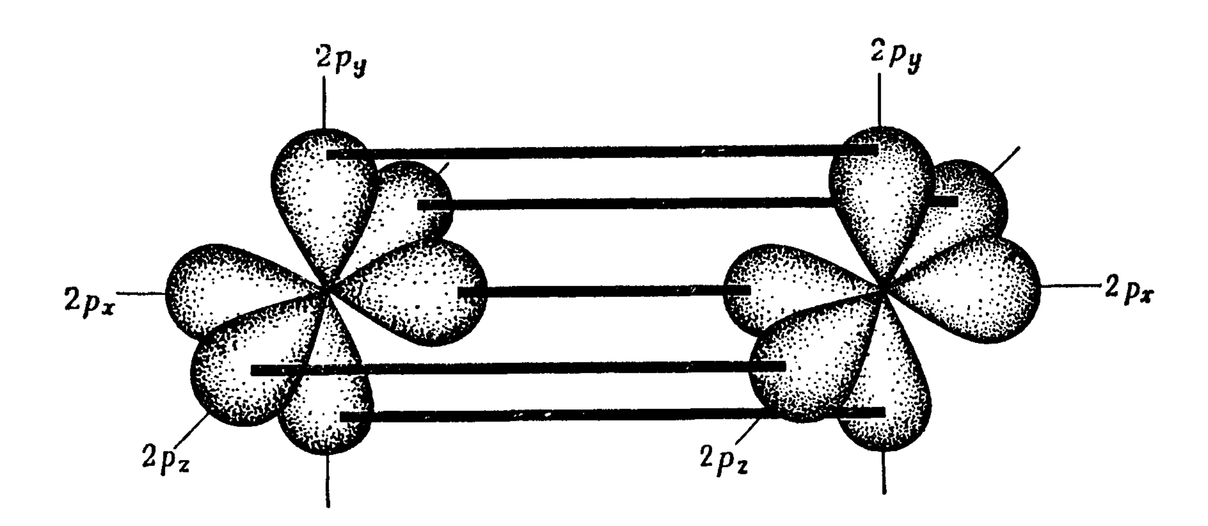
Рис. 2-13. Энергетическая диаграмма молекулярных орбиталей O_2.

Показаны только валентные электроны. Рассмотрите, что получается при взаимодействии двух заполненных 2*s*-орбиталей. Согласуется ли полученный результат с утверждением о том, что «полностью заполненные орбитали не могут перекрываться, образуя связь»?

при соединении двух атомов кислорода из бесконечного удаления. Две 2*s*-орбитали (заполненными 1*s*-орбиталями пренебрегаем) взаимодействуют с образованием двух молекулярных орбиталей — одной связывающей и одной разрыхляющей. Предположим, что два атома кислорода соединяются друг с другом таким образом, что главная ось одной их трех 2*p*-орбиталей каждого атома кислорода совпадает с межъядерной осью атомов. Эти две 2*p*-орбитали перекрываются с образованием двух молекулярных σ-орбиталей. Обозначим произвольно эти атомные 2*p*-орбитали как $2p_x$-орбитали, а результирующие молекулярные орбитали — как $\sigma 2p_x$ и $\sigma^* 2p_x$. Две $2p_y$-орбитали перекрываются друг с другом по π-типу, образуя связывающую ($\pi 2p_y$) и разрыхляющую ($\pi^* 2p_y$) орбитали. Две $2p_z$-орбитали ведут себя одинаково. Уровни энергии различных молекулярных орбиталей, образующихся в результате такого перекрывания, представлены на рис. 2-13.

Для того чтобы расположить все восемь электронов, которые первоначально были *p*-электронами, в атоме кислорода, два из них должны быть помещены на π*-уровень молекулы кислорода. Кроме того, есть две вырож-

денные π*-орбитали, каждая из которых принимает по одному электрону (правило Гунда!). Остающийся набор из двух неспаренных электронов обусловливает парамагнетизм кислорода. Вообще *наличие парамагнетизма у молекулы свидетельствует о присутствии в ней неспаренных электронов.*



Перекрывание атомных орбиталей, приводящее к образованию молекулы O_2. Перекрывающиеся орбитали соединены жирными линиями. Орбитали для наглядности изображены в виде заштрихованных сфер

Обычно формулу кислорода пишут как O_2. Однако если вы даже нарисуете для O_2 структуры, показанные ниже, то и они не будут отражать парамагнетизма O_2. Объяснение природы парамагнетизма у кислорода является одним из триумфов теории молекулярных орбиталей.

<O=O>   :Ö=Ö:

3. Ниже приведены диаграммы энергий орбиталей монооксидов азота и углерода. Объясните с помощью этих диаграмм, почему NO парамагнитен, а CO нет.

·C·	CO	:O:	:N·	NO	:O:
	σ*			σ*	
↑ ↑ __ (2p 2p 2p)	π* π*	↑↓ ↑ ↑ (2p 2p 2p)	↑ ↑ ↑ (2p 2p 2p)	↑ π*, π*	↑↓ ↑ ↑ (2p 2p 2p)
	↑↓ σ			↑↓ π, ↑↓ π	
	↑↓ π, ↑↓ π			↑↓ σ	
↑↓ 2s	↑↓ σ*	↑↓ 2s	↑↓ 2s	↑↓ σ*	↑↓ 2s
	↑↓ σ			↑↓ σ	

МЕТОД ЛКАО. В структуре, которую мы только что рассмотрели, для описания связей использовались молекулярные орбитали. Мы конструировали эти орбитали простой комбинацией («смешиванием») атомных орбиталей. Такой подход к построению молекулярных орбиталей обычно называется методом ЛКАО (линейной комбинации атомных орбиталей). Атомными орбиталями, используемыми в методе ЛКАО, могут быть либо чистые атомные (как в уже рассмотренных нами случаях), либо гибридные атомные орбитали (как это будет рассмотрено ниже).

2.5. СТРУКТУРЫ ЛЬЮИСА И ФОРМАЛЬНЫЙ ЗАРЯД

Дж. Н. Льюис (1895—1946) был одним из наиболее выдающихся американских химиков. Именно Льюис предположил, что существует связь между электронной структурой элементов, их положением в периодической системе, зарядом их ионов и числом связей, образуемых элементами в органических молекулах. Согласно Льюису, атом можно представить в виде «остова» и внешних электронов; остов состоит из ядра и внутренних электронов и остается неизменным при всех обычных химических изменениях*. Химические изменения по Льюису затрагивают только внешние электроны (их обычно называют *валентными электронами*). Комбинация из восьми валентных электронов рассматривается как весьма стабильная. Подтверждением этого служат инертные газы, атомы которых содержат на внешней оболочке восемь электронов**. (Гелий, у которого лишь два валентных электрона, является исключением.)

При написании химических формул мы часто пользуемся формой изображения молекул, предложенной Льюисом. В этой форме записи под *символом элемента подразумевается остов данного элемента*. Валентные электроны обозначаются точками. (Иногда пару электронов изображают черточкой.) В подобных формулах, называемых структурами Льюиса, у *всех* элементов (кроме водорода) должно быть по 8 валентных электронов.

Примером структуры Льюиса может служить представленная ниже формула тетрахлорида углерода

```
      ··
     :Cl:
  ··  ··  ··
 :Cl:C:Cl:      тетрахлорид углерода
  ··  ··  ··
     :Cl:
      ··
```

В этой формуле символом С обозначен остов атома углерода, т. е. ядро и два электрона на первом главном квантовом уровне. Отдельно изображены восемь электронов на внешней оболочке вокруг углерода (т. е. на втором главном квантовом уровне). Поэтому углерод оказывается вполне стабильным, если он принимает ту же электронную конфигурацию, что и неон.

Символом Cl обозначен остов атома хлора. В этом случае остов состоит из ядра, двух электронов на первом главном квантовом уровне и восьми электронов на втором главном квантовом уровне. Отдельно показан октет электронов на валентной оболочке вокруг хлора. (Валентная оболочка хлора соответствует третьему главному квантовому уровню.) Хлор принял такую же стабильную электронную конфигурацию, какая свойственна аргону.

---

4. а) Сколько валентных электронов у следующих элементов: B, C, N, O, F, Cl? б) Сколько электронов в остове у каждого из этих элементов?

Ниже показаны структуры Льюиса для метана, аммиака, воды и хлористого водорода. На каждой из этих структур все элементы (кроме водорода) изображены с восемью валентными электронами. Водород показан с двумя электронами на внешней оболочке, что соответствует электронной

---

* *Lewis G.N.*, Valence and the Structure of Atoms and Molecules, The Chemical Catalog Co., New York, 1923.

** См. периодическую систему, помещенную в конце тома 2.

конфигурации гелия.

```
  H        ..       ..        ..
H:C:H    H:N:H    H:O:H     H:Cl:
  ..       ..       ..        ..
  H        H
```

метан   аммиак   вода   хлористый водород

---

5. Нарисуйте структуры Льюиса для а) SiH_4, б) $SiCl_4$, в) C_2H_6, г) CH_3NH_2.

Некоторые атомы могут быть связаны более чем одной парой электронов. Нетрудно нарисовать структуры Льюиса и в этом случае; нужно лишь помнить о том, что *общее* число электронов вокруг каждого атома должно равняться восьми. Это показано ниже на примерах диоксида углерода, формальдегида и азота. Во всех этих структурах электронные пары связей между атомами изображены линиями. Оставшиеся валентные электроны (так называемые *электроны неподеленных пар*, или *несвязывающие электроны*) показаны точками*.

```
                  H
..      ..         \      ..
O = C = O           C = O          :N ≡ N:
..      ..         /      ..
                  H
```

диоксид углерода   формальдегид   азот

---

6. Нарисуйте структуры Льюиса для а) Br_2, б) C_2H_2, в) C_2Cl_2, г) CS_2, д) H_2CO_2, е) C_3H_6 (возможны два варианта).

ФОРМАЛЬНЫЙ ЗАРЯД. Понятия *остова* и *валентных электронов*, сформулированные Льюисом, можно применить для расчета **формального заряда** на любом атоме молекулы. Для этого нужно сложить число валентных электронов в структуре Льюиса, принадлежащих *только* рассматриваемому атому, с половиной числа электронов, образующих ковалентную связь данного атома с другими атомами. *Если эта сумма (А) равна числу валентных электронов свободного атома, то формальный заряд атома равен нулю. Если сумма А больше числа валентных электронов на 1, 2, 3 и т. д., то формальный заряд атома равен —1, —2, —3 и т. д. Если сумма А меньше числа валентных электронов свободного атома на 1, 2, 3 и т. д., то формальный заряд на атоме равен +1, +2, +3 и т. д.*

Проиллюстрируем процедуру расчета на примере определения формального заряда углерода и водорода в метане (CH_4):

```
  H                 H
  ..                |
H:C:H   или     H — C — H    метан
  ..                |
  H                 H
```

---

* Впоследствии, научившись пользоваться структурами Льюиса, мы будем опускать в формулах обозначения неподеленных пар электронов, за исключением случаев, когда это необходимо для понимания механизма определенной реакции.

Начнем с расчета формального заряда на углероде.

1. *Вопрос*: сколько валентных электронов принадлежит только углероду?
   Ответ: 0.
2. *Вопрос*: чему равна половина числа электронов ковалентных связей, образуемых углеродом?
   Ответ: 4.
3. *Вопрос*: какова разность между суммой ответов на вопросы 1 и 2 и числом валентных электронов свободного атома углерода?
   Ответ: $(4 + 0) - 4 = 0$.

Поэтому формальный заряд на углероде равен 0. Подобный расчет для водорода показал бы, что и на водороде формальный заряд равен нулю $(1 + 0) - 1 = 0$. *Сумма всех формальных зарядов на атомах частицы равна общему заряду частицы.* Поскольку заряды на атомах углерода и водорода в метане равны нулю, общий заряд молекулы метана также равен нулю. Отсюда следует, что молекула метана не ион. *Сумма формальных зарядов атомов в ионе не равна нулю.*

Из приведенных расчетов следуют два важных обобщения. *Во-первых, формальный заряд на атоме углерода, показанном в структуре Льюиса символом С с четырьмя связями, равен нулю. Во-вторых, формальный заряд на атоме водорода, представляемом в структуре Льюиса символом Н с одной связью, равен нулю.*

Теперь выполним еще один расчет. Интересующая нас частица показана ниже:

H—C̈—H (с H внизу) или H:C̈:H (с H внизу)

У всех водородов этой частицы по одной связи, поэтому их формальный заряд равен нулю. *Но как обстоит дело с углеродом?*

1. *Вопрос*: сколько валентных электронов принадлежит только углероду?
   Ответ: 2.
2. *Вопрос*: чему равна половина числа электронов ковалентных связей, образуемых углеродом?
   Ответ: 3.
3. *Вопрос*: какова разность между суммой ответов на вопросы 1 и 2 *и* числом валентных электронов свободного атома углерода?
   Ответ: $(2 + 3) - 4 = 1$.

Итак, величина формального заряда равна 1, но каков его знак? Согласно приведенному выше в этом разделе правилу, знак должен быть отрицательным, поскольку сумма ответов на вопросы 1 и 2 больше числа валентных электронов свободного атома. Поэтому формальный заряд на углероде равен —1. Общий заряд на частице $:CH_3$ также —1, и, следовательно, эта частица — анион. Ее называют *метильным карбанионом.*

Ниже изображены частицы с другими формальными зарядами. Из представленных четырех структур структуры 1 и 3 не имеют общего заряда, а структуры 2 и 4 несут общий заряд +1 т. е. являются катионами.

H—Ċ—H (с H внизу), заряд 0 — 1
H—C—H (с H внизу), заряд +1 — 2
H—N̈—H (с H внизу), заряд 0 — 3
H—N—H (с H вверху и внизу), заряд +1 — 4

7. Определите, какие из следующих структур представляют собой ионы:

а) H–O:

б) H–O–H (с H у O)

в) H_3C–O–H (H–C(H)(H)–O–H)

г) H–C(=O)–O–H

д) H–C(=O–H)–O–H

е) :Cl–C≡N:

ж) H–O–N=O

з) H–P(H)–O–H

и) H–S–H

к) O=N–O:

л) :Cl–Al(Cl)(Cl)–Cl:

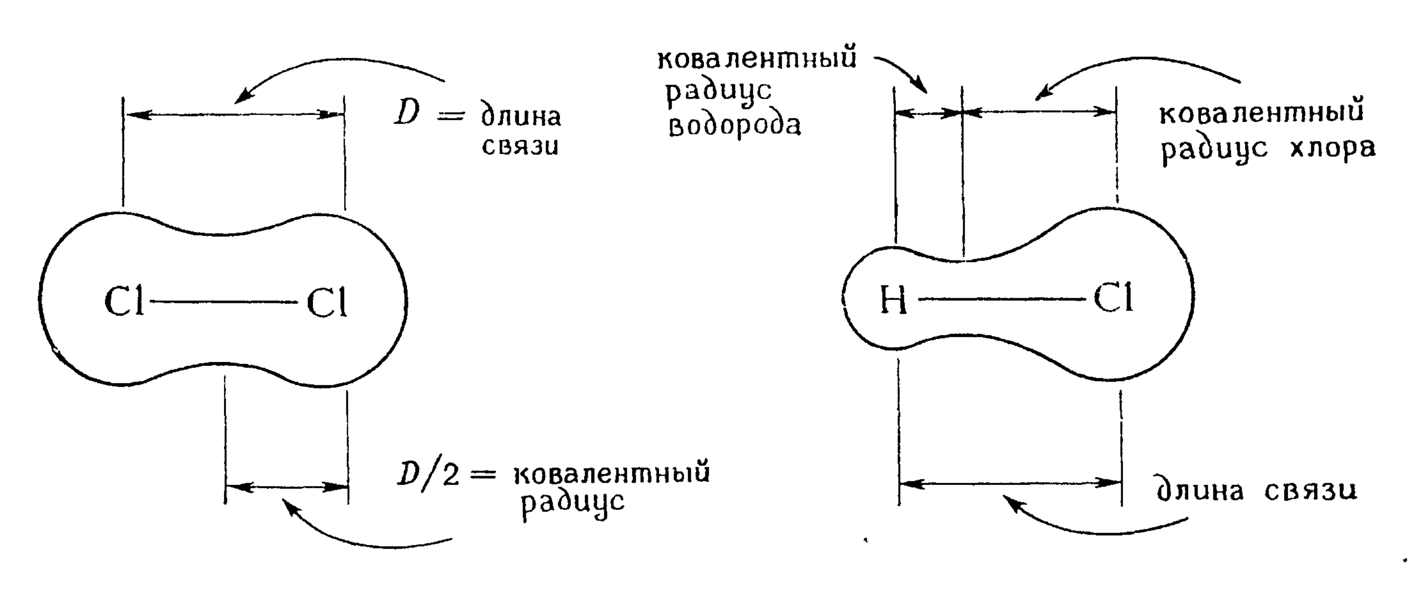
Прежде чем мы перейдем к обсуждению строения более сложных молекул, рассмотрим некоторые свойства связей.

2.6. НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА КОВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ

В этом разделе мы ограничимся рассмотрением *длины связи*, *полярности связи* и *силы связи*.

ДЛИНА СВЯЗИ. Связь можно уподобить пружине, которая позволяет атомам колебаться вблизи некоторого оптимального расстояния (равновесной длины связи), соответствующего минимуму энергии системы из двух ядер. Как и следовало ожидать, расстояние между двумя атомами возрастает, когда связь начинает разрываться.

Длины ковалентных связей обычно определяют рентгеноструктурным анализом. Половина длины ковалентной связи в симметричной молекуле, например Cl-Cl, называется **ковалентным радиусом** элемента. После того как ковалентный радиус атома измерен, можно определить длину связи между *этим* и другим атомом и по разнице определить ковалентный радиус второго атома.



ковалентный радиус

До какой степени могут сблизиться два атома, если они не связаны ковалентно? Ответ на этот вопрос зависит от размера атомов. Поскольку объем атома — это, в сущности, объем его электронных оболочек, то заданный вопрос лучше сформулировать так: «До какой степени могут сблизиться электроны несвязанных атомов?» На этот вопрос можно ответить, рассмотрев, что происходит, когда сближаются два изолированных атома гелия. Мы остановимся на двух сторонах этого процесса. Во-первых, мы рассмотрим, что

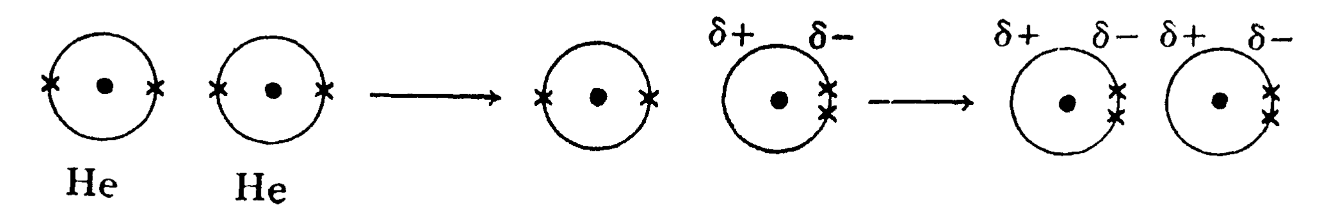


Рис. 2-14. Поляризация электронов в атомах гелия.
Слабое притяжение, возникающее при этой поляризации, называется дисперсионными силами (знак × соответствует одному электрону).

происходит с электронами при сближении двух атомов гелия (рис. 2-14). Во-вторых, мы начертим кривую, которая отобразит изменение энергии системы при сближении этих атомов (рис. 2-15). Кривая такого типа называется **кривой потенциальной энергии (энергетическим профилем)**.

Когда атомы гелия значительно удалены, они не могут влиять друг на друга (1 на рис. 2-15). При сближении атомов электроны вокруг одного из

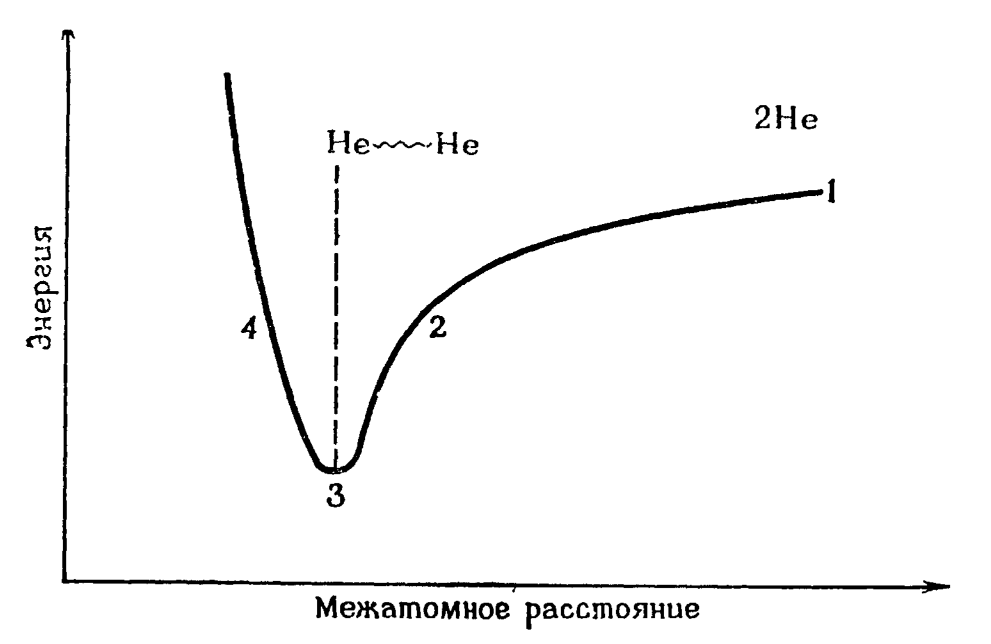


Рис. 2-15. Радиус Ван-дер-Ваальса.
Глубина минимума для четкости сильно преувеличена. He₂ стабилен только при температурах ниже 4 К.

них отталкивают электроны другого атома, заставляя второй атом гелия развить некоторое небольшое, короткоживущее разделение заряда. Второй атом становится *поляризованным*. Первый атом «чувствует» эту поляризацию и поляризуется сам; образовавшиеся диполи притягиваются друг к другу. Это переходное притяжение, вызванное *индуцированной поляризацией*, известно как дисперсионные силы Лондона и ответственно за наклон 2 и минимум 3 на рис. 2-15. Наконец, после того, как атомы еще больше сблизятся (область 4), электроны начинают конкурировать за одну и ту же область пространства и энергия системы резко возрастает. Расстояние, соответствующее 3, является минимально возможным расстоянием между атомами, при котором они могут существовать, не испытывая разъединяющего отталкивания. Половина расстояния, разделяющего атомы в этой точке, соответствует **вандерваальсову радиусу** гелия — нашего эталона несвязанного атома.

Вандерваальсов радиус атома больше, чем его ковалентный радиус. Вандерваальсовы радиусы некоторых атомов представлены в табл. 2-1.

Таблица 2-1

Вандерваальсовы радиусы

Атом или группа	Вандерваальсов радиус, Å
Br	1,95
CH_2	2,0
CH_3	2,0
Cl	1,8
F	1,35
H	1,2
I	2,15
N	1,5
O	1,4

ПОЛЯРНОСТЬ СВЯЗИ. Если два одинаковых атома ковалентно связаны (например, I_2), то электронная плотность будет распределена между обоими атомами равномерно. В том случае, если атомы имеют неодинаковую электроотрицательность, связывающая пара будет ближе к более электроотрицательному атому, увеличивая полярность ковалентной связи.

Как было показано в разд. 2.3, полярность связи можно показать, отметив атом, обогащенный электронами, символом δ— и атом, обедненный электронами, символом δ+. Подобное разделение зарядов можно также обозначить при помощи стрелки, причем острие стрелки располагается у более электроотрицательного атома, а около менее электроотрицательного атома связь перечеркивают. Перечисленные способы обозначения показаны ниже на примере хлорида иода I—Cl:

$$\text{ICl} \quad \text{или} \quad \overset{\delta+}{\text{I}}-\overset{\delta-}{\text{Cl}} \quad \text{или} \quad \text{I} \;{+\!\!\!\rightarrow}\; \text{Cl} \quad \text{или} \quad \overset{+\!\!\!\rightarrow}{\text{I}-\text{Cl}}$$

Связь в хлориде иода является полярной, и степень разделения зарядов в этой молекуле была определена измерением *дипольного момента связи.* Он соответствует величине разделенного заряда, *умноженной* на расстояние разделения*. Для двухатомной молекулы типа хлорида иода момент связи должен быть также *молекулярным дипольным моментом.* Когда молекула содержит более одной полярной связи, молекулярный дипольный момент выражается как сумма векторов моментов индивидуальных связей. Очевидно, что если молекула имеет центр симметрии (если вы не знаете, что это такое, то смотрите разд. 4.2), то ее результирующий дипольный момент μ должен быть равен нулю, поскольку моменты всех связей будут взаимно компенсироваться. Так, диоксид углерода, представляющий собой линейную молекулу, имеет нулевой дипольный момент, а дипольный момент диоксида серы, нелинейной молекулы, равен 1,6 Д.

Дипольные моменты изучают в разных целях. Одна из них — дать количественную оценку степени разделения зарядов между связанными атомами. Величины дипольных моментов ряда типичных связей приведены в табл. 2-2 вместе с *дипольными моментами* некоторых функциональных *групп.*

Когда протон связан с сильноэлектроотрицательным элементом (F, O, N или S), он приобретает положительный заряд и может служить донором

---

* Электрический заряд примерно равен 10^{-10} е, а расстояние— порядка 10^{-8} см. Соответственно дипольный момент связи будет порядка 10^{-18} е·см. Для удобства 10^{-18} е·см определяют как 1 дебай (1Д), и дипольные моменты приводят в дебаях (Д).

Таблица 2-2

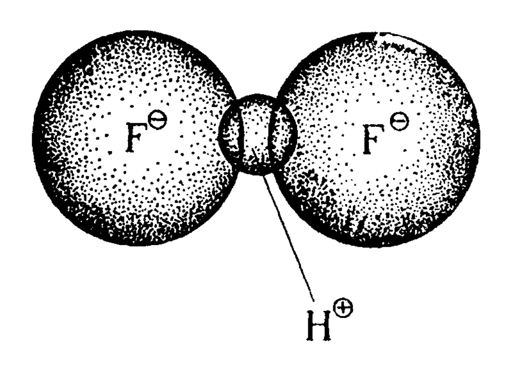
Средние величины дипольных моментов связей и функциональных групп

Структурная единица [a]	Дипольный момент, Д
H—Br	0,74
H—Cl	1,03
H—N	1,3
H—O	1,5
H—S	0,7
C—Cl	1,9
C—Br	1,8
C—N	1,0
C—O	1,2
C=O	2,7
$C-OCH_3$	1,3
$C-NH_2$	1,3
C—OH	1,5
$C-CO_2H$	1,7
C—CHO	2,7
$C-NO_2$	4,0
C—CN	4,2

[a] Более электроотрицательный фрагмент расположен справа от связи.

при образовании водородной связи; таким образом, для образования водородной связи в этом случае требуется только наличие электроотрицательного элемента, который будет служить акцептором водорода. Молекула типа фтористого водорода H—F может быть как донором, так и акцептором протона. Вследствие этого молекулы HF образуют между собой прочные водородные связи. Необычно высокая по сравнению с другими галогеноводородами температура кипения фтористого водорода (фтористый водород единственный из них кипит при комнатной температуре) подтверждает наличие сильной межмолекулярной связи. Водородная связь настолько прочна, что $HF_2^{\ominus}$ существует как стабильный анион в солях типа KHF_2. Как уже указывалось (рис. 2-5), наличием водородных связей объясняются некоторые физические свойства воды и частично структуры гена.

H—F∿H—F∿H—F∿H—F



водородные связи анион HF_2^-

Способность таких соединений, как вода, сольватировать ионные и полярные группы связана в большей степени с ее полярностью и со способностью образовывать водородные связи (рис. 2-4).

8. Соединения BF_3 и SF_6 не обладают молекулярными дипольными моментами, несмотря на то что они содержат полярные связи. Объясните этот факт.

9. Почему HF в отличие от других галогеноводородов образует сильные межмолекулярные связи?

ЭНЕРГИЯ СВЯЗИ. Процесс, в результате которого разрывается ковалентная связь и каждый из фрагментов сохраняет один электрон, называют «гомолизом» или «гомолитическим расщеплением»:

$$X—Y \rightarrow X\cdot + Y\cdot$$ **гомолитическое расщепление**

Энергия, требующаяся для гомолитического расщепления отдельной связи и образования двух нейтральных атомов, называется **энергией диссоциации связи.** В органической химии она обычно выражается в килокалориях на моль. Часто невозможно определить энергию, необходимую для разрыва отдельной связи, и вместо этого используют среднюю величину, называемую **энергией связи.** Различие между ними хорошо видно при рассмотрении

Таблица 2-3

Энергии связей и энергии диссоциации простых связей (ккал/моль)[a] $A—B \rightarrow A\cdot + B\cdot$

Энергии связей					
H—C	99	C—C	80	C—O	81
H—N	84	C—F	102	C—S	65
H—O	110	C—Cl	77	S—S	49
H—S	81	C—Br	64	N—N	35
C—N	62	C—I	56	O—O	35
Энергии диссоциации связей					
H—H	104	$(CH_3)_3C$—H	91	$(CH_3)_2CH$—Cl	81
D—D	106	=CH—H	104	$(CH_3)_2CH$—Br	68
F—F	37	=$CHCH_2$—H	88	$(CH_3)_2CH$—I	53
Cl—Cl	58	C_6H_5—H[б]	112	$(CH_3)_3C$—Cl	79
Br—Br	46	$C_6H_5CH_2$—H[б]	85	$(CH_3)_3C$—Br	63
I—I	36	CH_3—F	108	$(CH_3)_3C$—I	50
H—F	135	CH_3—Cl	81	CH_3—CH_3	88
H—Cl	103	CH_3—Br	70	CH_3CH_2—CH_3	85
H—Br	87	CH_3—I	56	$(CH_3)_2CH$—CH_3	84
H—I	71	CH_3CH_2—F	106	$(CH_3)_3C$—CH_3	80
HO—H	119	CH_3CH_2—Cl	82	=CH—CH_3	92
CH_3—H	102	CH_3CH_2—Br	69	=$CHCH_2$—CH_3	72
CH_3CH_2—H	98	CH_3CH_2—I	54	C_6H_5—CH_3[б]	93
$(CH_3)_2CH$—H	95	$(CH_3)_2CH$—F	105	$C_6H_5CH_2$—CH_3[б]	70

[a] Если в приведенном фрагменте молекулы изображено более одной связи, то цифра относится к связи, выделенной жирным шрифтом. В системе СИ 1 ккал = 4184 Дж.

[б] C_6H_5 — фенильная группа (структурная формула бензольного кольца: H—C с атомами H при C=C, C—C)

последовательности разрыва связей в молекуле метана CH_4:

а) $H-CH_3 + 102$ ккал $\rightarrow \cdot CH_3 + H\cdot$

б) $H-\dot{C}H_2 + 105$ ккал $\rightarrow \cdot\dot{C}H_2 + H\cdot$

в) $H-\dot{\underset{\cdot}{C}}H + 108$ ккал $\rightarrow \cdot\dot{\underset{\cdot}{C}}H + H\cdot$

г) $H-\dot{\underset{\cdot}{C}} + 83$ ккал $\rightarrow \cdot\dot{\underset{\cdot}{C}}\cdot + H\cdot$

В стадиях «а»—«г» указаны значения энергий, которые являются энергиями диссоциации связи. Средняя величина (а+б+в+г)/4 энергии связи С—Н в метане не равна любой из энергий диссоциации отдельных связей. Энергии диссоциации связей и энергии связей приведены в табл. 2-3.

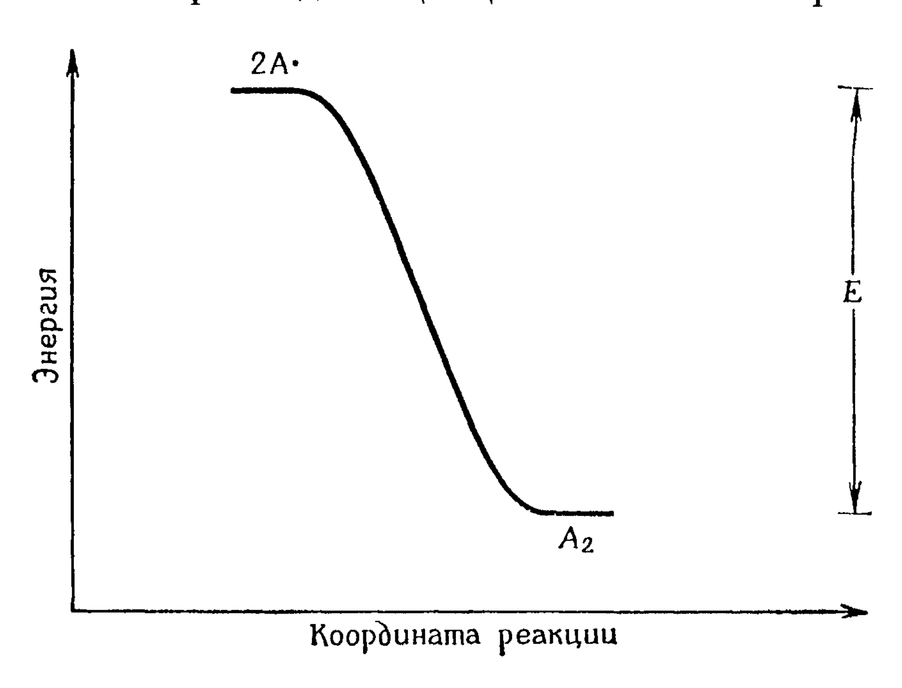


Рис. 2-16. Энергетический профиль образования A_2.

E — энергия, которая выделяется при образовании A_2 из двух атомов А.

ГРАФИЧЕСКОЕ ВЫРАЖЕНИЕ ЭНЕРГИИ ДИССОЦИАЦИИ СВЯЗИ. Изменение энергии, сопровождающее образование симметричной молекулы A_2 из двух атомов А, изображено на рис. 2-16. Отметьте, что энергия, выделяющаяся при этом процессе, противоположна по знаку энергии, требующейся для разрыва связи.

2.7. ТЕОРИЯ ОТТАЛКИВАНИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ПАР ВАЛЕНТНОЙ ОБОЛОЧКИ

В нашем рассмотрении структур простых молекул мы подошли к вопросу о формах молекул. В сущности, аспекты трехмерного пространственного строения молекул так же важны для органической химии, как и те типы химических связей, которые обнаружены в молекулах. К тому же геометрия молекулы обусловлена типами связей, присутствующих в ней.

Общую идею предсказания формы молекул можно сформулировать следующим образом: **пары электронов на валентной оболочке атома отталкивают друг друга и атомы располагаются так, чтобы уменьшить это отталкивание.** Эта идея лежит в основе **теории отталкивания электронных пар валентной оболочки.**

Ослабление отталкивания между электронными парами валентной оболочки достигается максимально возможным удалением этих электронных пар друг от друга. Например, если у атома на валентной оболочке две пары

электронов, то их отталкивание минимально при угле 180° между парами:

180°

:—Z—:

линейное расположение

минимальное отталкивание между двумя парами внешних электронов

Если на валентной оболочке атома имеются **три пары электронов**, их отталкивание может быть уменьшено до минимума при расположении пар в плоскости под углом 120° между ними:



минимальное отталкивание между тремя парами внешних электронов

Наибольшее удаление друг от друга **четырех пар электронов валентной оболочки** достигается, если каждая из пар направлена к вершине тетраэдра. В этом случае углы между парами составляют ~ 109,5°.

109,5°

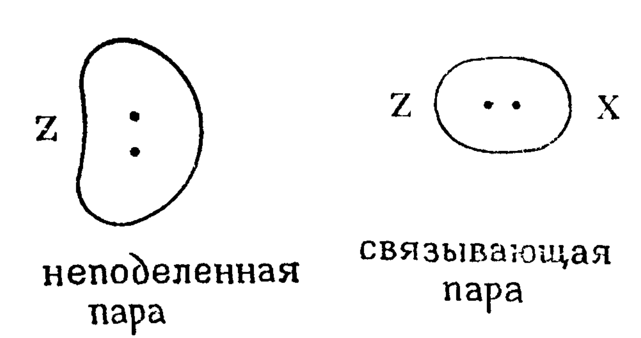
Z

109,5°

тетраэдрическое расположение

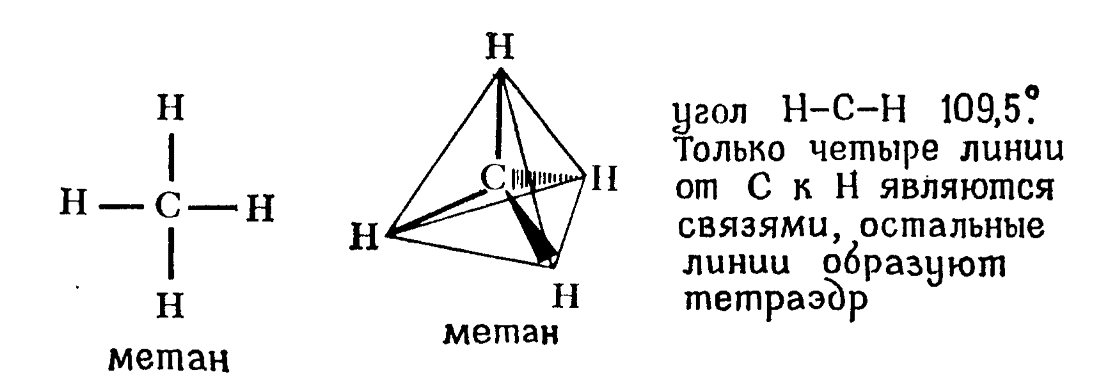
минимальное отталкивание между четырьмя парами внешних электронов

Рассмотренные выше общие принципы можно детализировать, если учесть различия между электронными парами валентной оболочки, участвующими и не участвующими в образовании связей. (Последние называются «неподеленными» или «несвязывающими» парами электронов.) Мы можем предположить, что «претензии на пространство» больше у неподеленных пар (нп), чем у связывающих пар (сп), т. е. пар, за счет которых образована связь. Это предположение вполне оправданно, так как неподеленные пары контролируются зарядом ядра одного атома, а связывающие пары — зарядом ядер двух атомов.



Поэтому можно ожидать, что отталкивание между парами электронов будет уменьшаться в такой последовательности: нп/нп $\gg$ нп/сп $>$ сп/сп. Мы можем использовать эти простые принципы для предсказания геометрии многих молекул. Рассмотрим, например, метан, у которого при углероде находятся четыре связывающие пары электронов. Чтобы свести до минимума отталкивание между этими четырьмя электронными парами, нужно направить их к вершинам тетраэдра, в центре которого будет находиться углерод. Поскольку водороды метана удерживаются этими электронными парами, мы

приходим к заключению: молекула метана должна представлять собой тетраэдр.



Как известно, именно таково пространственное строение молекулы метана.

Аммиак $:NH_3$ подобен метану. Однако центральный атом этой молекулы окружен тремя связывающими парами и одной неподеленной парой электронов. Согласно теории отталкивания электронных пар валентной оболочки, отталкивание между неподеленной парой и любой из связывающих пар больше, чем отталкивание между двумя любыми связывающими парами.

связывающие пары

неподеленная пара → :N—H (аммиак)

Поскольку в молекуле аммиака при азоте находятся четыре электронные пары, можно ожидать, что геометрия азота в этой молекуле будет тетраэдрической. Однако его геометрия уже *не будет соответствовать правильному* тетраэдру из-за различной степени отталкивания электронных пар. Действительно, угол H—N—H в аммиаке только 107°, т. е. несколько меньше угла 109,5°, найденного в метане. Это означает, что угол между неподеленной парой и любой из связывающих пар немного больше 109,5°, как и предсказывает теория отталкивания электронных пар валентной оболочки.

большее отталкивание

меньшее отталкивание (107°)

Все атомные орбитали, рассмотренные выше, были либо ненаправленными (например, *s*-орбитали), либо направленными друг к другу под углом 90° (например, *p*-орбитали). Однако для того, чтобы объяснить геометрию, например, метана, мы должны были допустить наличие электронов на орбиталях, расположенных под углами 109,5° друг к другу! Это значение угла между орбиталями можно объяснить, используя другое понятие — *гибридизацию*.

2.8. ГИБРИДИЗАЦИЯ

ЧТО ПРЕДСТАВЛЯЕТ СОБОЙ ПРОСТЕЙШЕЕ СОЕДИНЕНИЕ, СОСТОЯЩЕЕ ТОЛЬКО ИЗ УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА? Электронная конфигурация основного состояния атома углерода $1s^2 2s^2 2p^2$. Следовательно, можно представить, что добавление двух электронов (от двух водородных атомов) к частично занятым $2p$-орбиталям должно дать соединение CH_2. Последнее образуется вследствие перекрывания $1s$-орбитали каждого водорода с $2p$-орбиталью углерода. Поскольку p-орбитали разделены углами 90° (рис. 1-4), мы можем предположить, что угол H—C—H в образующейся частице будет 90°.

$\cdot\dot{\underset{\cdot}{C}}\cdot + 2H\cdot \longrightarrow H—\dot{\underset{\cdot}{C}}—H$ гипотетическое образование „CH_2"

$\underset{1s}{\downarrow\uparrow}$ $\underset{2s}{\downarrow\uparrow}$ $\underset{2p}{\uparrow}$ $\underset{2p}{\uparrow}$ $\underset{2p}{\text{—}}$ электронная конфигурация основного состояния изолированного атома углерода

$\underset{1s}{\uparrow\downarrow}$ $\underset{2s}{\uparrow\downarrow}$ $\underset{2p}{\overset{H}{\uparrow\downarrow}}$ $\underset{2p}{\overset{H}{\uparrow\downarrow}}$ $\underset{2p}{\text{—}}$ предполагаемая электронная конфигурация простейшего стабильного соединения, содержащего только углерод и водород

После этого достаточно логичного ответа обнаруживается, к нашему удивлению, что а) CH_2 был хорошо охарактеризован около десяти лет назад, б) существуют два соединения, имеющие формулу CH_2, в) оба соединения *чрезвычайно* реакционноспособны и г) ни одно из этих соединений не имеет валентного угла, равного 90°.

Учитывая эти данные, мы должны признать, что наше предположение вряд ли справедливо. Кроме того, наш CH_2 является *электронодефицитной частицей*, имеющей только шесть внешних электронов, а не восемь, обычно связываемых с наличием стабильной электронной оболочки (так называемой «конфигурацией благородного газа»). Очевидно, для объяснения молекулярной формулы простейшего стабильного **углеводорода** CH_4, соединения, состоящего только из C и H, необходима некая новая концепция. Эта концепция должна также объяснять эквивалентность C—H-связей в CH_4.

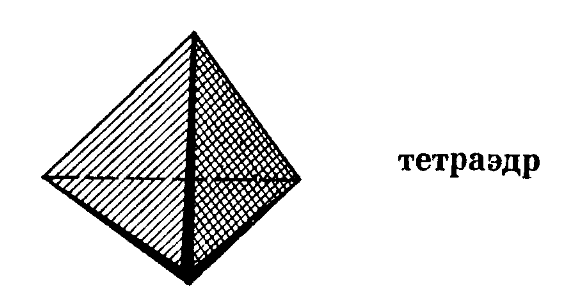
МЕТАН (CH_4), гибридизация и теория отталкивания электронных пар валентной оболочки. Для того чтобы воссоздать картину атома углерода, удерживающего при себе четыре группы, необходимо обратиться к его возбужденному электронному состоянию. Возбужденное состояние атома включает образование четырех новых внешних орбиталей путем «гибридизации» $2s$-орбитали и всех трех $2p$-орбиталей. (Квантовая механика постулирует, что мы должны создавать столько же новых орбиталей, сколько вступает в гибридизацию.) Четыре гибридные орбитали обладают одинаковой энергией, и каждая из них обозначается 2 sp^3 (2 означает главное квантовое число, а sp^3 указывает на то, что орбиталь является гибридной и состоит на одну четверть из s-орбитали, а на три четверти из p-орбиталей).

$\underset{1s}{\uparrow\downarrow}$ $\underset{2s}{\uparrow\downarrow}$ $\underset{2p}{\uparrow}$ $\underset{2p}{\uparrow}$ $\underset{2p}{\text{—}}$ основное состояние

углерод

$\underset{1s}{\uparrow\downarrow}$ $\underset{2sp^3}{\uparrow}$ $\underset{2sp^3}{\uparrow}$ $\underset{2sp^3}{\uparrow}$ $\underset{2sp^3}{\uparrow}$ sp^3-возбужденное состояние

Главные оси четырех гибридных орбиталей направлены вдоль линий, которые при пересечении их на одинаковом расстоянии от ядра будут образовывать тетраэдр. (Угол между любыми двумя из них равен 109,5°.) В связи с этим sp^3-гибридизованный атом углерода называют еще «тетраэдрическим атомом углерода».



Какие преимущества дает подобная гибридизация? *Во-первых*, гибридные орбитали за счет концентрирования волновой функции в направлении связи обладают лучшими характеристиками перекрывания. В отличие от негибридизованных s- или p-орбиталей sp^3-орбиталь имеет одну большую долю («передняя» доля), которая хорошо образует связи, и малую долю («задняя» доля), которую обычно даже не рисуют, хотя она и играет роль в некоторых реакциях. sp^3-Орбиталь показана на рис. 2-17.

Во-вторых, sp^3-гибридизация приводит к четырем эквивалентным орбиталям с углами 109,5° между ними. В предыдущем разделе мы видели, что,

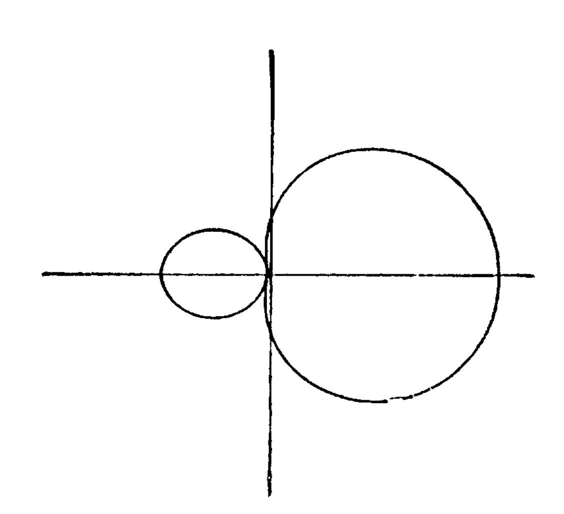


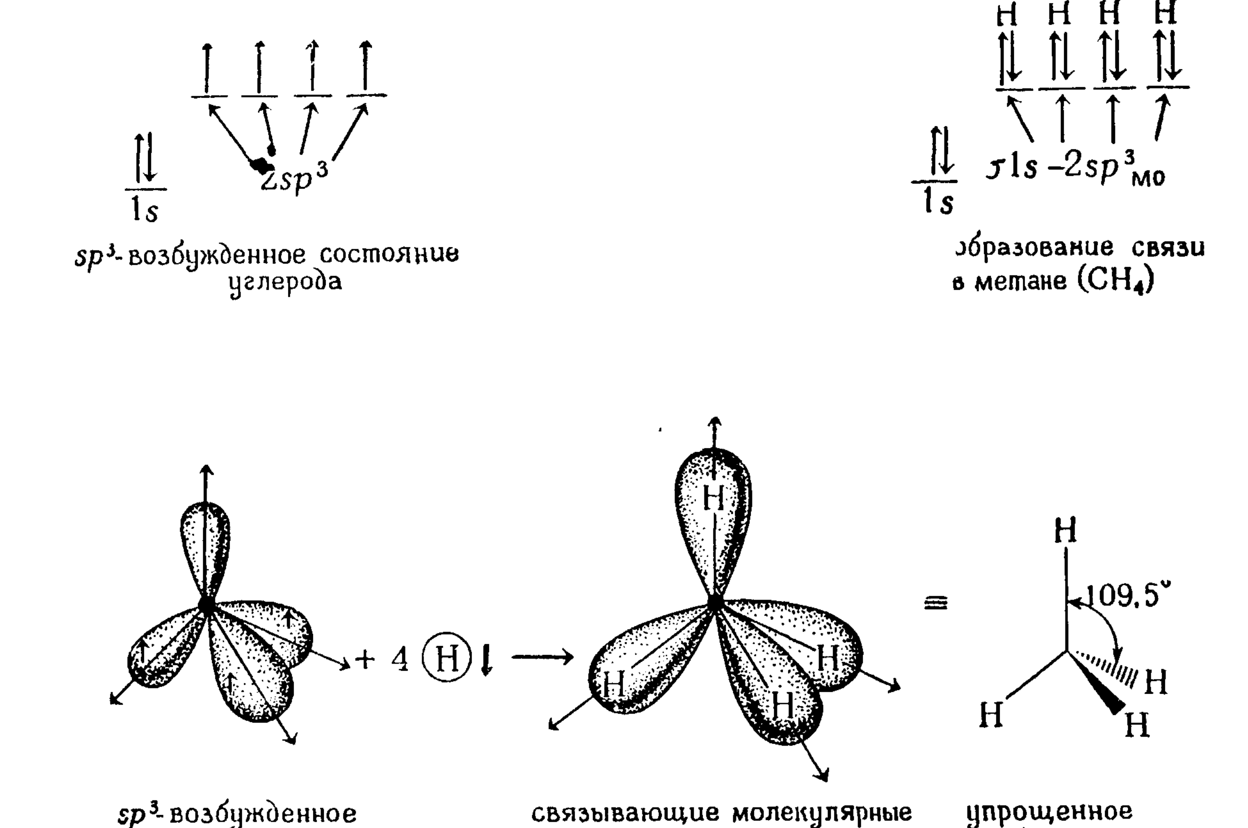
Рис. 2-17. $2sp^3$-Орбиталь.

Большая доля (с правой стороны диаграммы) называется «передней» долей; она важна для образования связи. Малая доля (слева) называется «задней» долей. Ее роль в контролировании некоторых реакций будет ясна при чтении гл. 5. (Помните, что p-орбитали имеют две доли одинакового размера; см. рис. 1-4.) Переднюю и заднюю доли sp^3-орбиталей часто изображают в виде двух эллипсов разного размера, даже если доли не являются точно эллиптическими.

согласно теории отталкивания электронных пар валентной оболочки, такая геометрия обеспечивает минимальное отталкивание между четырьмя связывающими парами электронов при углероде в метане. *Поэтому можно сказать, что гибридизация — это способ, с помощью которого молекула принимает геометрию, обусловленную отталкиванием электронных пар валентной оболочки.*

В настоящей главе мы встретимся и с другими типами гибридизации атома углерода. *Во всех этих случаях геометрию гибридизованного атома углерода можно объяснить, исходя из отталкивания электронных пар валентной оболочки.*

Мы можем теперь завершить нашу картину строения молекулы метана. Имея четыре sp^3-орбитали атома углерода, каждая из которых содержит один электрон (один из каждой исходной орбитали), мы теперь перекроем их с $1s$-орбиталями водорода, каждая из которых также содержит один электрон, и окончательно заполним изображенные нами связывающие молекулярные орбитали.



ДРУГИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ, СОДЕРЖАЩИЕ sp^3-ГИБРИДИЗОВАННЫЙ АТОМ УГЛЕРОДА. Теперь изобразим следующий гомолог метана — этан C_2H_6. Допустим, что при нашем гипотетическом конструировании метана мы прекратим добавление атомов водорода после того, как только три из них будут связаны с sp^3-орбиталью. Тогда мы можем соединить два

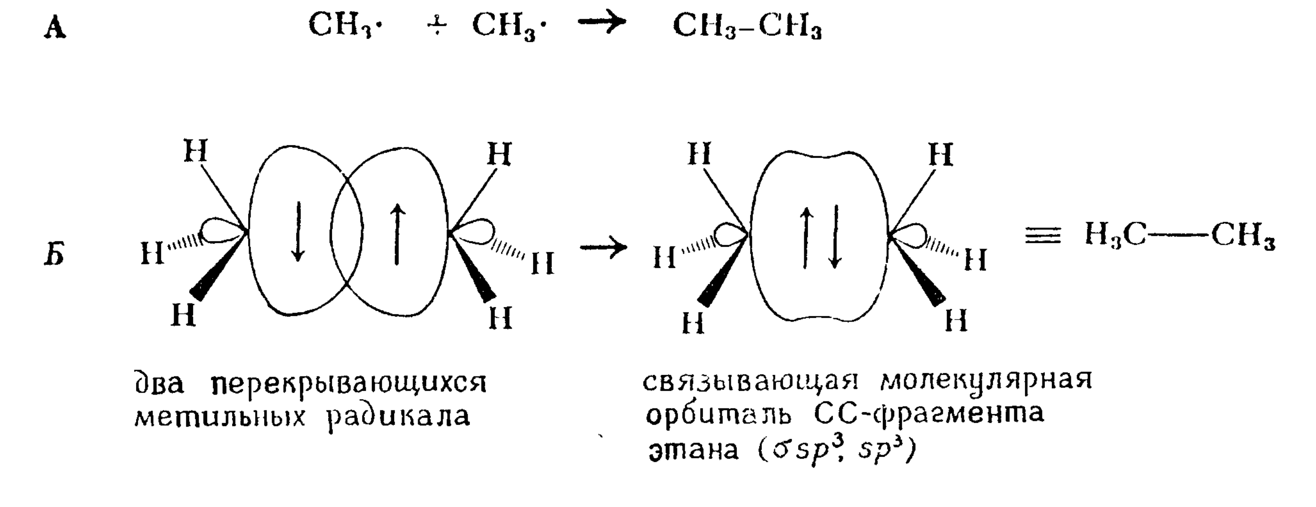


Рис. 2-18. Образование этана из двух метильных радикалов $CH_3\cdot$.
А — суммарное уравнение; *Б* — изображение орбиталей при образовании связи С—С.

полученных метильных радикала $CH_3\cdot$ перекрыванием их частично заполненных $2sp^3$-орбиталей с образованием новой σ-связи между двумя атомами углерода. Углы между связями Н—С—С и Н—С—Н в этане равны примерно 109,5°. Это показано ниже и немного иначе на рис. 2-18.

	С—С σ-связь в этане		
H H H		H H H	
↑↓ ↑↓ ↑↓	↑ ↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	
$2sp^3$ $2sp^3$ $2sp^3$	$2sp^3$ $2sp^3$	$2sp^3$ $2sp^3$ $2sp^3$	**образование связей в этане**
↑↓ 1s		↑↓ 1s	
углерод		углерод	

ПРОПАН C_3H_8 можно построить аналогичным образом, используя два фрагмента $CH_3\cdot$ и один фрагмент $\cdot CH_2\cdot$ (**метиленовую группу**). Последняя получается из sp^3-атома углерода и двух атомов водорода. Все межатомные углы в пропане равны примерно 109,5°.

или $H_3C—CH_2—CH_3$

пропан

~109,5° ~109,5°

a: $\sigma 1s\text{-}2sp^3$
b: $\sigma 2sp^3\text{-}2sp^3$

Метан, этан и пропан — углеводороды, содержащие только sp^3-гибридизованные атомы углерода,— называются **алканами** и имеют общую формулу C_nH_{2n+2}. Они представляют часть *гомологического ряда*, поскольку ближайшие соседи отличаются друг от друга на одну метиленовую группу. Члены такого ряда называются «гомологами». Этот термин был введен для сравнения этана с метаном и его можно с полным основанием применить к этану и пропану.

ВОЗМОЖЕН ЛИ ДРУГОЙ ТИП ГИБРИДИЗОВАННОГО АТОМА УГЛЕРОДА? Этилен — бесцветный горючий газ. Он используется для искусственного ускорения созревания фруктов и изготовления некоторых пластических масс. Его формула C_2H_4. Этилен — простейший представитель алкенов, соединений с общей формулой C_nH_{2n}. Оба его атома углерода sp^2-гибридизованы. Как можно изобразить подобную орбитальную гибридизацию?

↑↓ $1s$ ↑↓ $2s$ ↑ $2p$ ↑ $2p$ $2p$ — основное состояние

углерод

↑↓ $1s$ ↑ $2sp^2$ ↑ $2sp^2$ ↑ $2sp^2$ ↑ $2p$ — sp^2-возбужденное состояние

Гибридизация $2s$-орбитали и двух из трех $2p$-орбиталей дает три sp^2-орбитали и оставляет одну негибридизованную $2p$-орбиталь. sp^2-Орбитали по форме аналогичны sp^3-орбиталям (рис. 2-19), но расположены в пространстве иначе. Главные оси трех sp^2-орбиталей находятся в одной плоскости

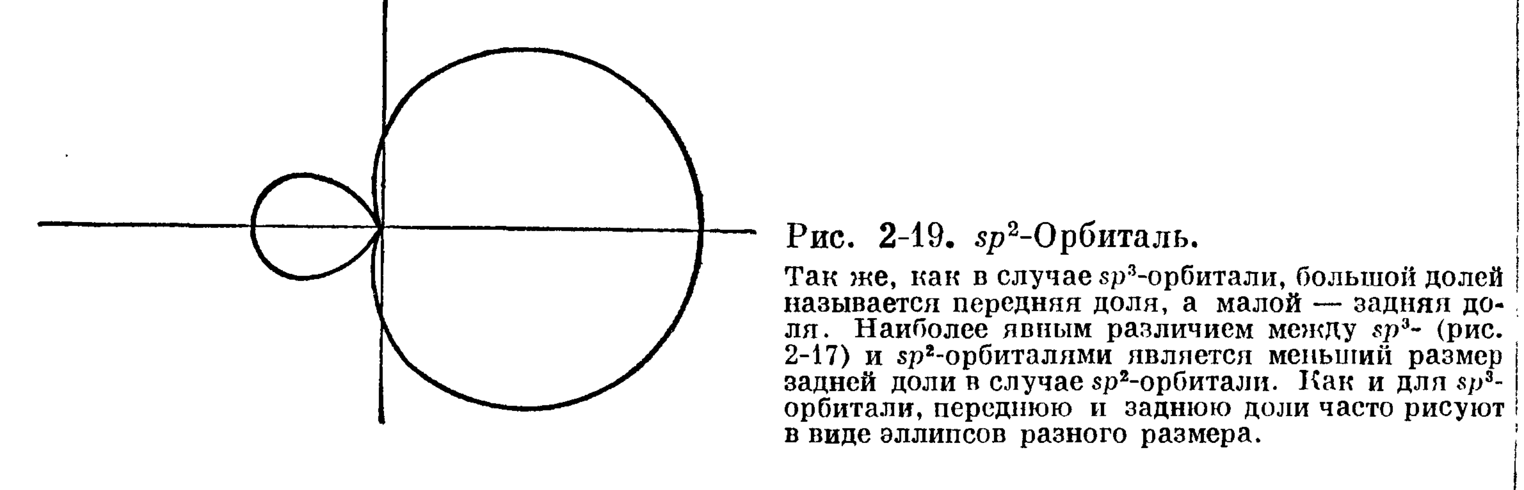
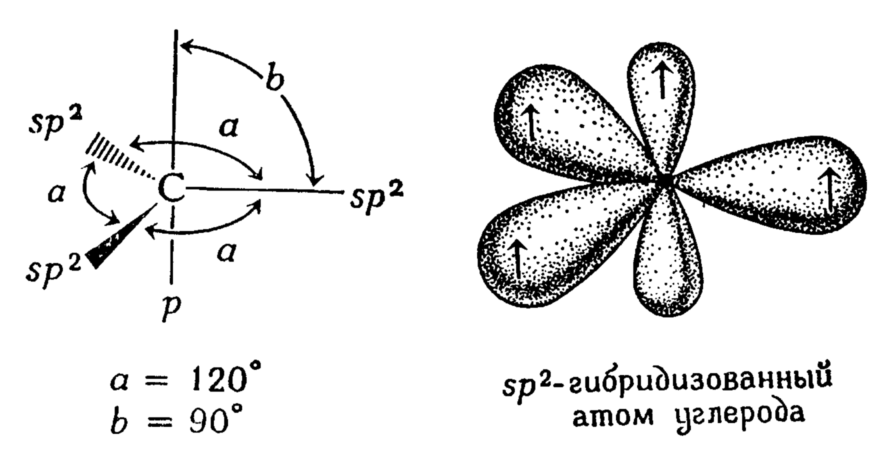


Рис. 2-19. sp^2-Орбиталь.

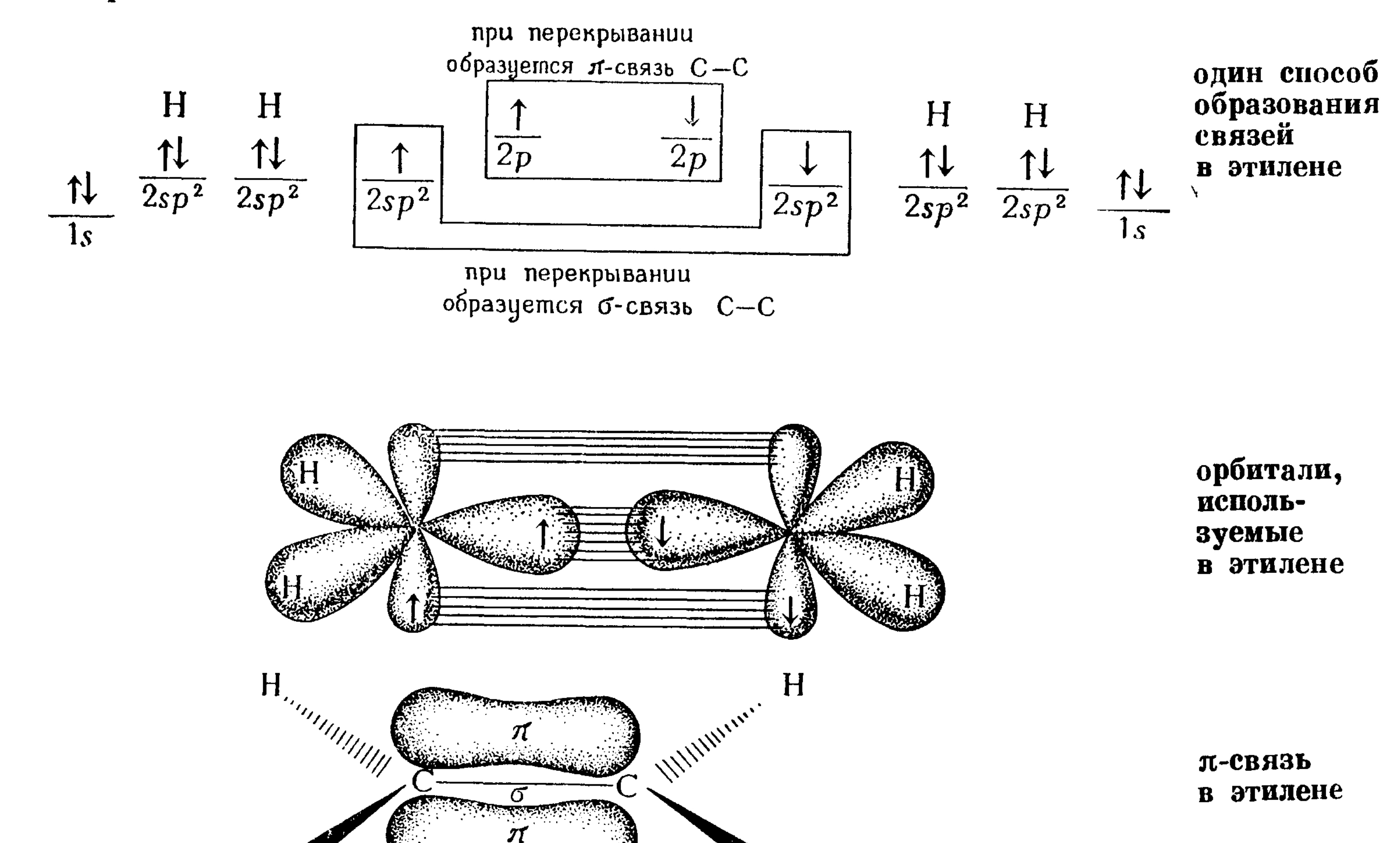
Так же, как в случае sp^3-орбитали, большой долей называется передняя доля, а малой — задняя доля. Наиболее явным различием между sp^3- (рис. 2-17) и sp^2-орбиталями является меньший размер задней доли в случае sp^2-орбитали. Как и для sp^3-орбитали, переднюю и заднюю доли часто рисуют в виде эллипсов разного размера.

под углом 120°. Подобное расположение требует максимального разделения связывающих электронных пар. Главная ось остающейся $2p$-орбитали перпендикулярна этой плоскости. Гибридизацию такого типа называют «триго-

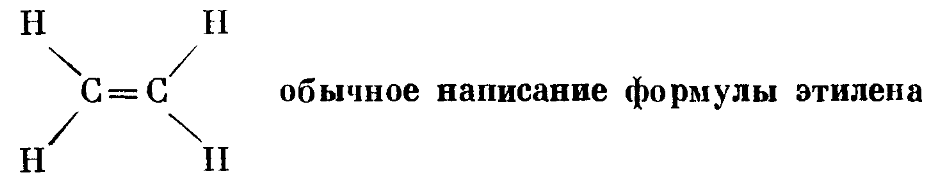
нальной» или «плоскостной».



Мы можем начать построение C_2H_4 с добавления одного атома водорода на каждую из двух sp^2-орбиталей, оставляя частично заполненными sp^2-орбиталь и p-орбиталь. Если мы соединим два таких фрагмента вместе, то получим две углерод-углеродные связи: одну σ-связь (образованную перекрыванием двух $2sp^2$-орбиталей) и одну π-связь (образованную перекрыванием двух p-орбиталей) в случае необходимости см. рис. 2-12), как это изображено ниже:



Сочетание σ- и π-связей между двумя атомами углерода называется *двойной связью*. Хотя двойная связь состоит из двух разных связей, ее обычно рисуют способом, который это не отражает*. Все шесть атомов этилена расположены в одной плоскости, что обусловлено необходимостью для главных осей p-орбиталей оставаться параллельными с тем, чтобы максимально увеличить их перекрывание (постройте модель, чтобы увидеть это).



* Такое представление, являющееся обычным в органической химии, тем не менее не более чем модель. Другой моделью двойной связи может быть модель из двух равноценных связей, качественно отличных от простой.— *Прим. ред.*

ДОЛЖЕН ЛИ sp^2-ГИБРИДИЗОВАННЫЙ АТОМ УГЛЕРОДА ВСЕГДА ОБРАЗОВЫВАТЬ ДВОЙНУЮ СВЯЗЬ ТОЛЬКО С ДРУГИМ sp^2-ГИБРИДИЗОВАННЫМ АТОМОМ УГЛЕРОДА? Неотъемлемыми характеристиками двойной связи служат p- и sp^2-орбитали, которые частично заполнены и правильно ориентированы относительно партнера. Это позволяет предполагать, что атом углерода может образовывать двойную связь с любым элементом, способным существовать с частично заполненными p- и sp^2-орбиталями. Интересным примером служит кислород, предоставляющий необходимые для такой связи орбитали путем следующей гибридизации:

↑↓ 1s ↑↓ 2s ↑↓ 2p ↑ 2p ↑ 2p — основное состояние

кислород

↑↓ 1s ↑↓ $2sp^2$ ↑↓ $2sp^2$ ↑ $2sp^2$ ↑ 2p — sp^2-возбужденное состояние

Такое состояние кислорода найдено во многих соединениях, содержащих двойную связь углерод—кислород. Простейшим примером служит формальдегид CH_2O — кислородный аналог этилена, широко использующийся в качестве фиксатора биологических объектов (например, лягушек). (*Аналогами* называют соединения, в которых атом или группа атомов замещены на различные атомы или группы атомов, но характер образования связей один и тот же. Например, CO_2 и CS_2 являются аналогами.)

$H_2C\text{=}\ddot{O}\text{:}$

---

10. В каких из приведенных ниже соединений *все* атомы расположены в одной плоскости?

а) $H_2C\text{=}CH(CH_3)$ б) $H_2C\text{=}\ddot{O}\text{:}$ в) $H\text{–}\ddot{N}\text{=}\ddot{N}\text{–}H$

КАК sp^2-УГЛЕРОДНЫЙ АТОМ СВЯЗЫВАЕТСЯ С sp^3-УГЛЕРОДНЫМ АТОМОМ? Пропилен C_3H_6 — горючий газ, использующийся в производстве каучуков,— является следующим гомологом этилена. Из его структуры, приведенной ниже, видно, как связываются sp^2- и sp^3-углеродные атомы. В то время как p-орбиталь и одна sp^2-орбиталь каждого из двух sp^2-гибридизованных атомов углерода вовлечены в образование двойной связи, между Csp^2 и Csp^3 может быть образована σ-связь (простая связь) за счет перекрывания sp^2 и sp^3-орбиталей.

a: $\sigma 1s2sp^3$
b: $\sigma 1s2sp^2$
c: $\sigma 2sp^32sp^2$
d: $\sigma 2sp^22sp^2$
e: $\pi 2p2p$

пропилен

sp-ГИБРИДИЗАЦИЯ. Ацетилен, используемый в аппаратах для высокотемпературной сварки, имеет формулу C_2H_2. Он является простейшим представителем семейства углеводородов, называемых **алкинами**, с общей формулой C_nH_{2n-2}. Оба атома углерода ацетилена sp-гибридизованы.

Для построения структуры ацетилена мы должны сначала перевести атом углерода в его sp-гибридизованное состояние гибридизацией $2s$-орбита-

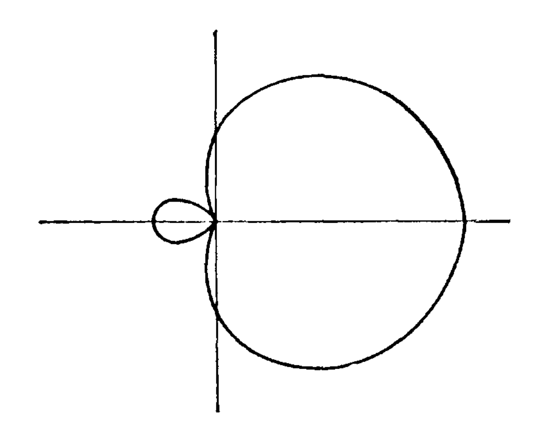


Рис. 2-20. $2sp$-Орбиталь.

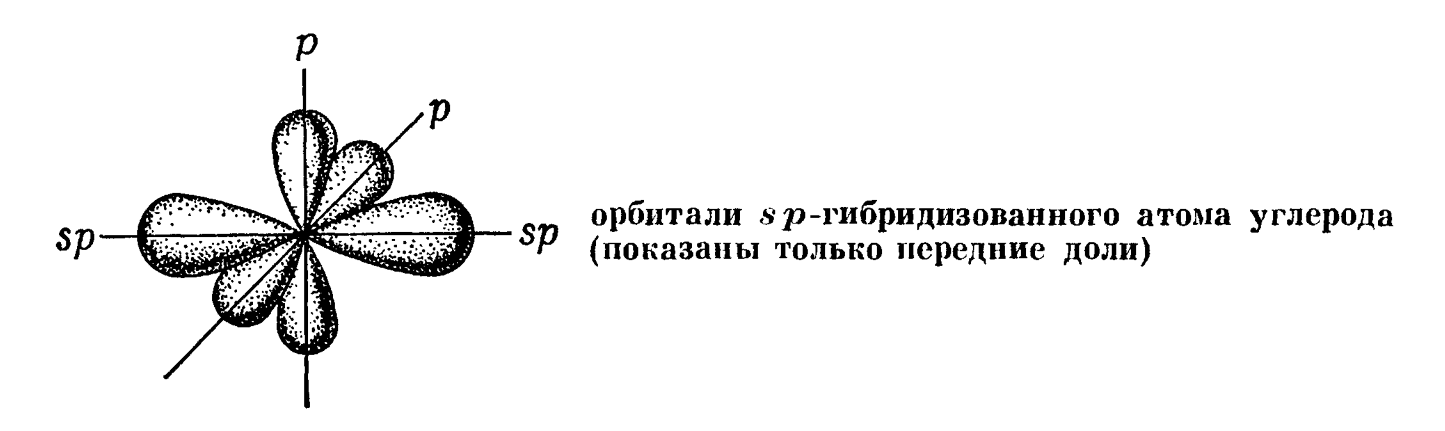
Так же, как в случае sp^3- и sp^2-орбиталей, большая и малая доли называются передней и задней долями соответственно. Обратите внимание, насколько мала по сравнению с sp^3- и sp^2-орбиталями (рис. 2-17 и 2-19) задняя доля sp-орбитали. Как и в предыдущих случаях, эти доли часто изображаются в виде эллипсов неодинакового размера.

ли с одной $2p$-орбиталью. В результате получаем две гибридные $2sp$-орбитали, а две $2p$-орбитали остаются негибридизованными. $2sp$-Орбитали изображены на рис. 2-20.

↑↓	↑↓	↑	↑	—		↑↓	↑	↑	↑	↑
$1s$	$2s$	$2p$	$2p$	$2p$		$1s$	$2sp$	$2sp$	$2p$	$2p$

основное состояние — углерод — sp-возбужденное состояние

Две sp-орбитали sp-гибридизованного атома углерода расположены под углом 180°. (Таким образом достигается максимальное разделение между этими орбиталями.) Две p-орбитали перпендикулярны друг другу и оси обеих sp-орбиталей:

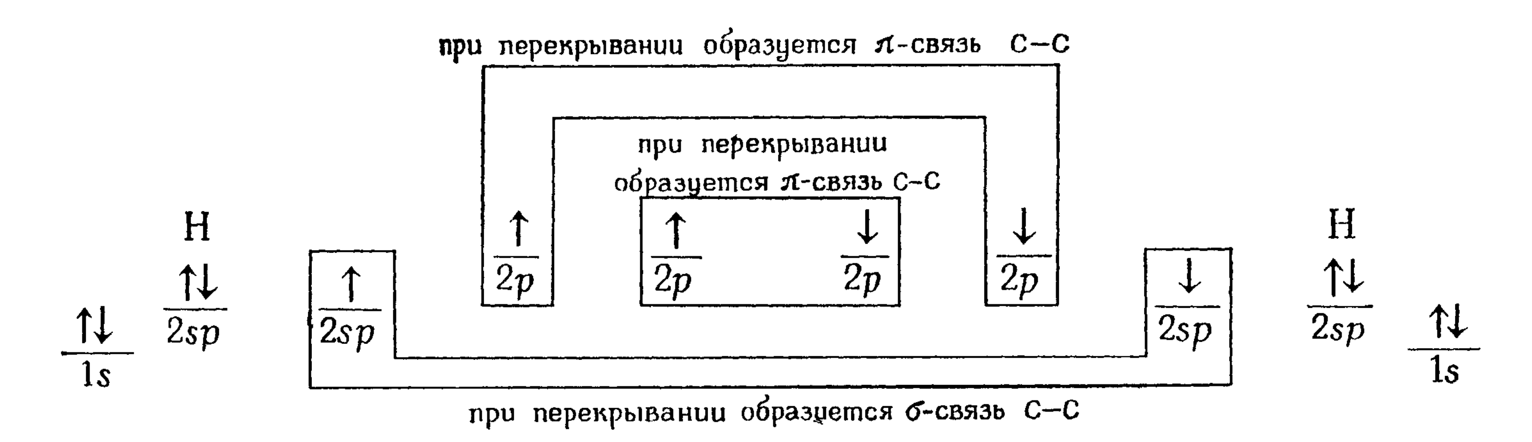


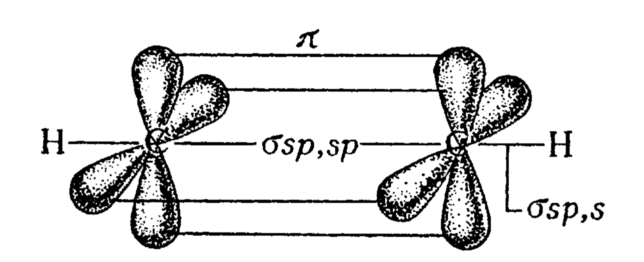
орбитали sp-гибридизованного атома углерода (показаны только передние доли)

Гипотетическое построение молекулы ацетилена начинается с добавления атома водорода к одной из sp-орбиталей. Два фрагмента, полученные таким образом, соединяются, образуя одну σ- и две π-связи между двумя атомами углерода. Плоскости, содержащие две π-связи, взаимно перпендикулярны, и их пересечение определяет направление σ-связывающей молекулярной орбитали. Диагональный (линейный) sp-гибридизованный углерод обусловливает линейную геометрию ацетилена.

Мы можем представить образование связей в ацетилене двумя различными способами. Первый из них показывает, как должно осуществляться взаимодействие электронов, чтобы образовались новые связи. Второй изо-

бражает ту комбинацию орбиталей, которая нужна для образования новы связей.





образование двух π-связей в ацетилене

В ацетилене π-связи полностью охватывают углероды, которые поэтому оказываются как бы погруженными в цилиндрическое облако π-электронной плотности. Водороды ацетилена находятся за пределами этого цилиндра.



цилиндрическое облако π-электронов в ацетилене

Два атома углерода ацетилена связаны одной σ- и двумя π-связями: эта комбинация называется *тройной связью*. Хотя тройная связь состоит из связей двух различных типов, обычное изображение тройной связи не дает представления об этих различиях.

H—C≡C—H **обычное написание формулы ацетилена**

МОЖЕТ ЛИ УГЛЕРОД ОБРАЗОВЫВАТЬ ТРОЙНЫЕ СВЯЗИ С ДРУГИМИ ЭЛЕМЕНТАМИ? Азот является элементом, который может образовывать тройные связи и с другим атомом азота, и с атомом углерода. Основное состояние атома азота ($1s^2 2s^2 2p^3$) может быть гибридизовано в *sp*-состояние.

↑↓ 1s, ↑↓ 2s, ↑ 2p, ↑ 2p, ↑ 2p — основное состояние

азот

↑↓ 1s, ↑↓ 2sp, ↑ 2sp, ↑ 2p, ↑ 2p — *sp*-возбужденное состояние

Как будет показано ниже, для образования простейшего соединения, содержащего функциональную группу C ≡ N, цианистого водорода, необхо-

димо перекрывание орбиталей. Цианистый водород (газообразное отравляющее вещество) является наиболее известным среди соединений такого типа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ. Рано или поздно вы встретитесь с такой практической задачей: как по структурной формуле определить состояние гибридизации атомов в молекуле данного соединения? Все, что нужно сделать,— это сосчитать число «групп», связанных с интересующим вас атомом (под «объектами» понимаются *атомы* и *неподеленные пары электронов*). Правило, охватывающее *почти* все молекулы, с которыми вам придется иметь дело, гласит: четыре «группы» при атоме соответствуют гибридизации sp^3, три — гибридизации sp^2 и две — гибридизации sp. Примеры, иллюстрирующие это правило, приведены ниже:

---

11. Заполните пропуски в приведенной ниже таблице различных гибридных состояний атома углерода:

	sp^3	sp^2	sp
Обозначение	Тетраэдрический	а	б
Число связей с углеродом	в	г	4
Число σ-связей	д	3	2
Число π-связей	0	е	ж
Число заместителей	з	3	и
Угол между связями	к	120°	л
Процент s-характера гибридных орбиталей	25	м	н

2.9. СВОИСТВА СВЯЗЕЙ—ПОВТОРНОЕ РАССМОТРЕНИЕ

Рассмотрев различные типы гибридизации, мы можем теперь охарактеризовать связи для одного и того же атома, имеющие разное состояние гибридизации.

ДЛИНА СВЯЗИ. В общем случае при увеличении числа связей между двумя атомами их длина уменьшается. Например, тройная углерод-углеродная связь короче, чем двойная связь углерод — углерод. Длины связей различных типов между C, N и O приведены в табл. 2-4.

Простые связи между атомом углерода в различных состояниях гибридизации и данным элементом (например, C_{sp^3}—H, C_{sp^2}—H и C_{sp}—H) *почти*

одинаковы по длине, хотя увеличение s-характера гибридной орбитали, участвующей в образовании связи, приводит к *некоторому* уменьшению длины связи. Например, С—Н-связь в ацетилене несколько короче, чем связь С—Н в метане.

Таблица 2-4

Средние длины кратных связей (Å) [a]

Элемент	C	N	O	Тип связи
C	1,54	1,47	1,43	σ
	1,34	1,28	1,23	$\sigma+\pi$
	1,21	1,16	—	$\sigma+\pi+\pi$
N	1,47	1,46	1,41	σ
	1,28	1,25	1,14	$\sigma+\pi$
	1,16	1,10	—	$\sigma+\pi+\pi$
O	1,43	1,41	1,49	σ
	1,23	1,14	1,21	$\sigma+\pi$
	—	—	—	$\sigma+\pi+\pi$

[a] Для каждого элемента, указанного в колонке слева, приведены длины изолированных простой, двойной и тройной связей (читаются сверху вниз). Например, величина 1,25 Å в середине центральной колонки длин связей соответствует длине двойной связи азот — азот (— N = N —). В системе СИ 1 Å = 10^{-8} см.

ПОЛЯРНОСТЬ СВЯЗИ. Связи между одинаковыми элементами не обязательно имеют одни и те же дипольные моменты (табл. 2-2 была приведена раньше, чем мы рассмотрели гибридизацию). Внутри данного главного квантового уровня s-орбитали более электроотрицательны, чем p-орбитали,

Таблица 2-5

Средние энергии кратных связей (ккал/моль) [a]

Элемент	C	N	O	Тип связи
C	80	70	85	σ
	150	150	175	$\sigma+\pi$
	200	215	—	$\sigma+\pi+\pi$
N	70	35	55	σ
	150	100	145	$\sigma+\pi$
	215	230	—	$\sigma+\pi+\pi$
O	85	55	35	σ
	175	145	119	$\sigma+\pi$
	—	—	—	$\sigma+\pi+\pi$

[a] Для каждого элемента, указанного в колонке справа, приведены энергии изолированных простых, двойных и тройных связей (читаются сверху вниз). Например, величина 100 ккал/моль в середине центральной колонки энергий связи соответствует энергии, необходимой для разрыва σ- и π-связей в двойной связи азот — азот (— N = N —). В системе СИ 1 ккал = 4184 Дж.

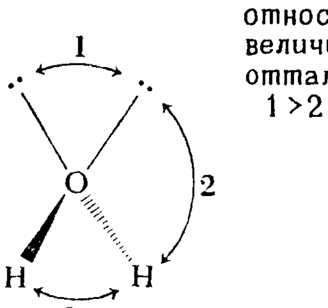
что обусловлено различиями в степени их проникновения (разд. 1-3). Следовательно, чем больше *s*-характер гибридной орбитали, тем более электроотрицательна она будет. Электроотрицательность орбиталей углерода изменяется в следующем порядке: $s > sp > sp^2 > sp^3 > p$. Это означает, что, например, связь С—Н в ацетилене более полярна, чем связь С—Н в метане.

ПРОЧНОСТЬ СВЯЗИ. Прочность связи между двумя атомами увеличивается с увеличением числа связей между ними. При этом, когда мы говорим о «прочности связи» по отношению к кратным связям, мы имеем в виду энергию, относящуюся ко *всем* индивидуальным связям. Некоторые характерные средние величины приведены в табл. 2-5. Особый интерес представляет тройная связь азот — азот: ей соответствует наибольшая величина энергии, что отражает большую стабильность N_2.

ВАЛЕНТНЫЕ УГЛЫ. До сих пор мы рассматривали только свойства связей. Угол между связями (валентный угол) фактически является свойством двух связей, принадлежащих общему атому, и должен рассматриваться как свойство этого атома. **Действительно, по величине валентного угла можно судить о состоянии гибридизации атома.**

Хотя углы межъядерных связей Y—C—X в органических соединениях в основном равны 109,5; 120; 180° (что отражает sp^3-, sp^2- и sp-гибридизацию соответственно), отталкивание между парами валентных электронов достаточно велико для того, чтобы вызвать отклонения в идеальной геометрии связей. Рассмотрим структуру молекулы воды.

Атом кислорода в молекуле воды связан с четырьмя «группами» (двумя атомами водорода и двумя изолированными парами электронов). Поскольку их разделение наиболее эффективно в случае тетраэдрической геометрии молекулы, можно предположить, что атом кислорода в молекуле воды должен находиться в центре тетраэдра, т. е. должен быть sp^3-гибридизован. Однако угол Н—O—Н в воде равен лишь 104,5°. Вследствие этого следует ожидать отклонение от идеальной геометрии тетраэдра, так как несвязывающие электронные пары атома кислорода (sp^3) будут отталкивать друг друга сильнее, чем связывающие пары (связи O—Н). В результате угол между орбиталями, содержащими эти несвязывающие пары, будет увеличиваться, и соответственно будет уменьшаться угол между связями Н—O—Н. Таким образом, атом кислорода в воде sp^3-гибридизован с некоторым искажением, возникающим из-за необходимости уменьшить отталкивание между парами валентных электронов.



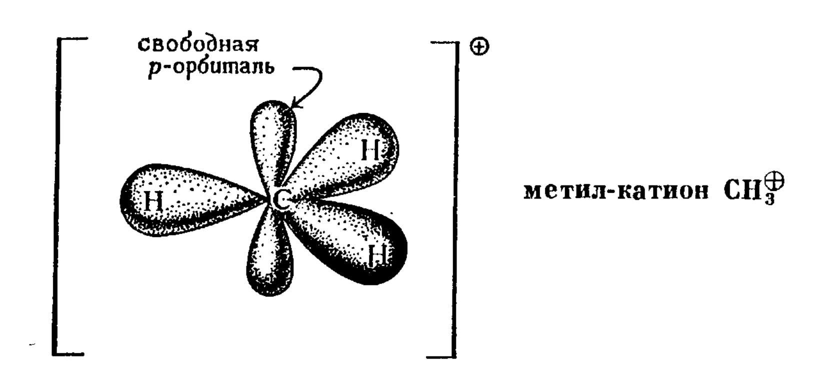
отталкивание электронных пар в молекуле воды

Метил-катион (CH_3^+) — высокореакционная частица с дефицитом электронов, в котором имеются три связи вокруг атома углерода. Плоское расположение с углами между связями, равными 120°, позволяет достичь максимального разделения этих электронных пар. Поэтому в соответствии с теорией отталкивания электронных пар валентной оболочки мы можем с уверенностью предсказать, что атом углерода будет sp^2-гибридизованным.

p-Орбиталь атома углерода свободна. Такая картина согласуется с *плоской геометрией*, предложенной для большинства катионов подобного типа.

$$\underset{1s}{\uparrow\downarrow}\quad \overset{\mathrm{H}}{\underset{2sp^2}{\uparrow\downarrow}}\quad \overset{\mathrm{H}}{\underset{2sp^2}{\uparrow\downarrow}}\quad \overset{\mathrm{H}}{\underset{2sp^2}{\uparrow\downarrow}}\quad \underset{2p}{__}$$

образование связи в метил-катионе $CH_3^{\oplus}$



метил-катион $CH_3^{\oplus}$

2.10. КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ ЛЬЮИСА—СЕМИПОЛЯРНАЯ СВЯЗЬ

До сих пор мы считали, что при образовании ковалентных связей перекрываются две полузаполненные атомные орбитали. Тем не менее можно представить целиком заполненную молекулярную орбиталь, образованную за счет перекрывания одной совершенно заполненной и одной вакантной атомных орбиталей. Одним из примеров такого процесса служит реакция аммиака с протоном, приводящая к образованию иона аммония:

$$\underset{\substack{\text{основание}\\\text{Льюиса}}}{\begin{array}{c}\mathrm{H}\\|\\\mathrm{H{-}\ddot{N}}\\|\\\mathrm{H}\end{array}} + \underset{\substack{\text{кислота}\\\text{Льюиса}}}{\mathrm{H}^{\oplus}} \rightarrow \begin{array}{c}\mathrm{H}\\|\\\mathrm{H{-}N^{\oplus}{-}H}\\|\\\mathrm{H}\end{array}$$

Иллюстрацией этого типа реакций служит также реакция трифторида бора BF_3 с аммиаком:

$$\underset{\substack{\text{основание}\\\text{Льюиса}}}{\begin{array}{c}\mathrm{H}\\|\\\mathrm{H{-}\ddot{N}}\\|\\\mathrm{H}\end{array}} + \underset{\substack{\text{кислота}\\\text{Льюиса}}}{\begin{array}{c}\mathrm{F}\\|\\\mathrm{B{-}F}\\|\\\mathrm{F}\end{array}} \rightarrow \begin{array}{c}\mathrm{H}\quad\mathrm{F}\\|\qquad|\\\mathrm{H{-}N^{\oplus}{-}B^{\ominus}{-}F}\\|\qquad|\\\mathrm{H}\quad\mathrm{F}\end{array}$$

С точки зрения теории Льюиса — это кислотно-основные реакции. В соответствии с теорией Льюиса **кислотой** *называется любое соединение, способное принять электронную пару на незаполненную орбиталь, в результате чего образуется ковалентная связь.* **Основанием** *по этой теории является любое соединение, которое обладает несвязывающей или слабосвязывающей парой электронов (например, π-связи) и которое способно отдавать эти электроны кислоте Льюиса.*

---

12. Действуют ли обычно элементы групп VA, VIA и VIIA периодической системы как кислоты Льюиса или основания Льюиса в соединениях, в состав которых они входят? Объясните.

13. При взаимодействии магния с фтором образуется дифторид магния MgF_2. Даже несмотря на то, что магний образует связь двумя своими внешними электронами, он не функционирует как основание Льюиса. Почему?

Связь, образующаяся в результате показанных двух реакций, аналогична любой другой σ-связи. Во втором случае (NH_3/BF_3) образование σ-связи сопровождается возникновением противоположных по знаку зарядов на соседних атомах. *Результирующая комбинация σ-связи и электростатического притяжения известна как* **семиполярная (координационно-ковалентная) связь.** В соответствии с этим определением связь N—H, образующаяся при протонировании аммиака, не является семиполярной связью. Выявление семиполярной связи (называемой также донорно-акцепторной связью) не требует особого понимания реакции, в результате которой она образуется. Все, что необходимо, это наличие противоположных зарядов на концах σ-связи. Иными словами, нам не обязательно знать, что соединение образовано за счет перекрывания заполненных и свободных орбиталей, хотя именно *так это и должно быть всегда*!

Семиполярные связи сильно полярны. Соединения, содержащие такие связи, характеризуются следующими свойствами: а) высокими температурами кипения и плавления, б) низкой упругостью пара, в) большими молекулярными дипольными моментами (а также моментами связи), г) потенциальной способностью к образованию водородных связей, д) свойствами хороших растворителей (если они жидкие) для полярных соединений и е) относительно хорошей растворимостью в воде.

В этой книге мы часто будем пользоваться терминами «кислота Льюиса» и «основание Льюиса». Для уяснения содержания этих понятий ниже приводится ряд уравнений реакции кислоты Льюиса с основанием Льюиса. В каж-

$$H_3C-\overset{H}{\underset{H}{C}}{}^{\oplus}+:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:^{\ominus}\longrightarrow H_3C-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:$$

$$H_3C-\overset{H}{\underset{H}{C}}{}^{\oplus}+:\overset{H}{\underset{H}{N}}-H\longrightarrow H_3C-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{N}}{}^{\oplus}-H$$

$$H_3C-\overset{H}{\underset{H}{C}}{}^{\oplus}+:\overset{H}{\underset{H}{O}}:\longrightarrow H_3C-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{\oplus}{O}{:}\!<^{H}_{H}$$

$$:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}-\overset{:\ddot{Cl}:}{\underset{:\underset{\cdot\cdot}{Cl}:}{Al}}+:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Br}}:^{\ominus}\longrightarrow :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}-\overset{:\ddot{Cl}:}{\underset{:\underset{\cdot\cdot}{Cl}:}{Al}}{}^{\ominus}-\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Br}}:$$

$$:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}-\overset{:\ddot{Cl}:}{\underset{:\underset{\cdot\cdot}{Cl}:}{B}}+H-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-H\longrightarrow :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}-\overset{:\ddot{Cl}:}{\underset{:\underset{\cdot\cdot}{Cl}:}{B}}{}^{\ominus}-\overset{\oplus}{O}{:}\!<^{CH_3}_{CH_3}$$

дом уравнении на первом месте стоит кислота Льюиса. Следует отметить, что первые четыре реакции приводят к образованию новых ковалентных связей, а последняя, пятая,— к образованию семиполярной связи.

Понятия «кислота» и «основание» часто связывают с именем И. Брёнстеда. Согласно Брёнстеду, кислота — это донор протона (например, HA), а основание — акцептор протона (например, $A^{\ominus}$). Естественно, что и простейшую кислотно-основную реакцию — реакцию между $H^{\oplus}$ и $OH^{\ominus}$ — можно представить как реакцию между кислотой Льюиса ($H^{\oplus}$) и основанием Льюиса ($OH^{\ominus}$):

$$H^{\oplus} + {}^{\ominus}{:}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}H \longrightarrow H{-}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}{-}H$$

2.11. РЕЗОНАНС

До сих пор мы заведомо считали, что для молекулы или иона возможна только одна структура, в которой все атомы имеют внешний октет электронов. Но что происходит, когда структуру Льюиса хорошо удовлетворяют два или более различных распределения электронов? Классическим примером этого служит нитрит-ион $NO_2^{\ominus}$, для которого возможны два полностью приемлемых способа изображения распределения электронов:

$$^{\ominus}{:}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}{-}\ddot{N}{=}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}} \leftrightarrow \ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}{=}\ddot{N}{-}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}{:}^{\ominus}$$ **альтернативные структуры Льюиса для нитрит-иона**

Какой из них правильно представляет распределение электронов в нитрит-ионе? НИ ОДИН! *В реально нитрит-ионе распределение электронов является промежуточным.* Структура, соответствующая такому распределению, имеет половину отрицательного заряда на одном атоме кислорода и половину — на другом и содержит две одинаковые связи азот — кислород. Эти связи не являются ни простыми, ни двойными, а промежуточными между ними. Приверженность к использованию точек для изображения электронов и желание связать октет электронов с возможно бо́льшим числом атомов приводят к затруднениям при изображении реального нитрит-иона единственным способом. Электрон или заряд может быть «здесь» или «там», но как можно изобразить их «наполовину здесь» и «наполовину там»?

Для решения этой проблемы химики предложили концепцию **резонанса.** *В своем простейшем виде она гласит, что если для соединения мы можем нарисовать две или более приемлемые структуры, то реальное распределение электронов не соответствует ни одной из них, а представляет нечто промежуточное между ними. Реальную молекулу называют* **гибридом** *структур, которые могут быть нарисованы, но сами по себе в действительности не существуют. Такие гипотетические структуры иногда называют* **резонансными структурами.** *Идею о том, что реальная молекула не представляется адекватно одной резонансной структурой, а является суперпозицией таких структур, выражают, связывая их друг с другом так называемой резонансной стрелкой* $\leftrightarrow$*. Энергия реальной молекулы меньше, чем энергия любой из отдельных резонансных структур.*

$$^{\ominus}{:}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}{-}\ddot{N}{=}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}} \quad \ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}{=}\ddot{N}{-}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}{:}^{\ominus}$$ **резонанс в нитрит-ионе**

Нитрит-ион служит примером резонанса, взятым из области неорганической химии. Не менее наглядны примеры резонанса в органических систе-

мах. Один из таких примеров — аллил-анион $H_2C{=}CH{-}\ddot{C}H_2^{\ominus}$

$$H_2\overset{\ominus}{\ddot{C}}{-}CH{=}CH_2 \longleftrightarrow H_2C{=}CH{-}\overset{\ominus}{\ddot{C}}H_2$$

резонанс в аллил-анионе

Если не учитывать особенностей строения нитрит-иона и аллил-аниона, то каждый из них может служить примером показанного ниже резонанса общего типа:

$$X{=}Y{-}\ddot{Z} \longleftrightarrow \ddot{X}{-}Y{=}Z$$

Мы можем нарисовать две резонансные структуры также и для *аллил-катиона* $H_2C{=}CH{-}\overset{\oplus}{C}H_2$:

$$H_2C{=}CH{-}\overset{\oplus}{C}H_2 \longleftrightarrow H_2\overset{\oplus}{C}{-}CH{=}CH_2$$

резонанс в аллил-катионе

В этом случае мы имеем дело с ионом, не все атомы которого располагают октетом электронов. В сущности, нет ничего необычного в частицах, атомы которых не располагают октетом. Однако такие частицы в высшей степени реакционноспособны *и* реагируют таким образом, что это приводит к заполнению октетов всех атомов. Например, аллил-катион реагирует с хлорид-ионом, образуя аллилхлорид. В аллилхлориде каждый атом располагает октетом.

$$\underset{\text{аллил-катион}}{H_2C{=}CH{-}\overset{\oplus}{C}H_2} + :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:^{\ominus} \longrightarrow \underset{\text{аллилхлорид}}{H_2C{=}CH{-}CH_2{-}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:}$$

Только ли для ионов возможны резонансные структуры? Нет, не только! В приводимом ниже примере мы рассмотрим резонанс в нейтральной молекуле, а именно в бензоле:

$$C_6H_6\ \text{(Кекуле I)} \longleftrightarrow C_6H_6\ \text{(Кекуле II)}$$

резонанс в бензоле

Существуют определенные правила, устанавливающие, насколько важен вклад той или иной структуры в описание резонансного гибрида.

1. *Все структуры, вклады которых существенны, должны располагать одинаковым (наименьшим) числом неспаренных электронов.* Согласно этому

правилу, *об истинных свойствах бензола нельзя судить по структуре, изображенной ниже*:

$$\text{H}-\text{C}_6 \text{(бензольное кольцо с двумя неспаренными электронами)}$$

структура бензола, вклад которой ***несуществен***

2. *Чем больше степень разделения зарядов в резонансной структуре, тем меньше значение этой структуры для описания резонансного гибрида.* Согласно этому правилу, нельзя судить об истинных свойствах этилена по структуре, изображенной ниже:

$$H_2\overset{\ominus}{\ddot{C}}-C^{\oplus}H_2$$

структура этилена, вклад которой ***несуществен***

Нужно также учитывать, что в последнем примере на валентной оболочке одного из атомов углерода находится только шесть электронов, а не стабильная восьмиэлектронная система.

Хотя в состояние молекулы вносят вклад структуры как с разделенными, так и с неразделенными зарядами, свойства реальной молекулы в большей степени согласуются с незаряженной структурой. *Почему?* Это объясняется тем, что энергия структуры с разделенными зарядами обычно выше энергии структуры с неразделенными зарядами, а *резонансный гибрид может быть более точно представлен той из двух резонансных структур, энергия которой ниже (т. е. структурой, которая стабильнее).*

Из пяти показанных ниже резонансных структур диоксида углерода структура 1 более существенна для описания свойств реальной молекулы, чем структура 2 или 3. Еще менее важны структуры 4 и 5, в которых помимо прочих недостатков отрицательный заряд находится на менее электроотрицательном атоме, а положительный заряд — на более электроотрицательном атоме.

$$\underset{1}{\ddot{O}=C=\ddot{O}} \longleftrightarrow \underset{2}{\ddot{O}=\overset{\oplus}{C}-\ddot{O}:^{\ominus}} \longleftrightarrow \underset{3}{^{\ominus}:\ddot{O}-\overset{\oplus}{C}=\ddot{O}} \longleftrightarrow \underset{4}{\ddot{O}=\overset{\ominus}{\ddot{C}}-\ddot{O}^{\oplus}} \longleftrightarrow \underset{5}{^{\oplus}\ddot{O}-\overset{\ominus}{\ddot{C}}=\ddot{O}}$$

3. *В различных резонансных структурах положения всех атомов должны быть одинаковыми. Резонансные структуры отличаются только распределением электронов.* Согласно этому правилу, структуры, изображенные ниже, не являются резонансными:

$$H_3C-\underset{CH_3}{\overset{H}{C}}-CH_3 \quad \text{и} \quad CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$$

Итак, для некоторых соединений можно нарисовать более чем одну структуру Льюиса. Однако даже если можно нарисовать много резонансных структур, только самые стабильные из них существенны для описания распределения электронов в гибриде (т. е. в реальной молекуле).

14. Имеется ли в каждой из следующих пар резонансная структура, которая была бы наилучшим приближением к гибриду (реальной молекуле)? Какая это структура? Объясните ваш выбор.

а) $H_2C{=}CH_2$ или $H_2\dot{C}{-}\dot{C}H_2$ (•C—C•)

б) $H{-}CH_3$ (CH_4) или $H_3C{:}^{\ominus}$ $H^{\oplus}$

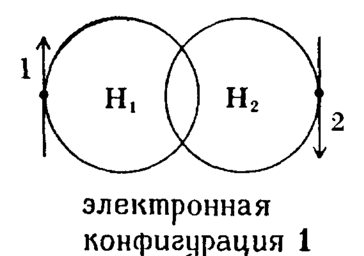
в) $H_2C{=}CH{-}\ddot{F}{:}$ или $H_2\overset{\ominus}{C}{-}CH{=}F^{\oplus}$

г) $(CH_3)_3N^{\oplus}{-}O^{\ominus}$ или $(CH_3)_3N{=}O$ (*будьте внимательны*)

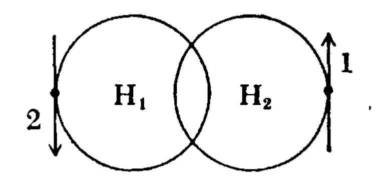
ТЕОРИЯ ВАЛЕНТНЫХ СХЕМ. Существуют два основных подхода к описанию химических связей. С одним из них, методом молекулярных орбиталей, мы уже познакомились. Второй подход называется **методом валентных схем** и заключается в следующем.

Рассмотрим два атома, вступающие в связь, и, как и в методе молекулярных орбиталей, сконцентрируем наше внимание на атомных орбиталях, вступающих во взаимодействие. Однако в отличие от метода молекулярных орбиталей не будем комбинировать эти атомные орбитали в молекулярные, а поместим по электрону на каждую *атомную* орбиталь. Далее рассмотрим все возможные размещения двух электронов по двум атомным орбиталям. Это позволит нам рассчитать для данной системы электронную конфигурацию, энергия которой минимальна. Такая электронная конфигурация обычно представляет собой смесь нескольких первоначальных электронных размещений и называется поэтому *резонансным гибридом*.

Проиллюстрируем этот подход на примере молекулы водорода H_2. Рассмотрим прежде всего атомы водорода 1 и 2 с электронами 1 и 2 соответственно. Теперь поменяем местами электроны 1 и 2, для того чтобы образовалась новая электронная конфигурация. Обе эти электронные конфигурации показаны ниже:

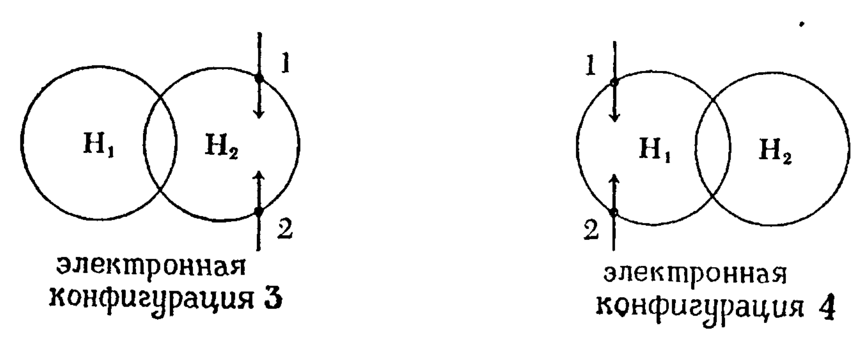


электронная конфигурация 1



электронная конфигурация 2

В двух других, менее важных конфигурациях оба электрона сосредоточены либо у ядра H_1, либо у ядра H_2:



Конфигурации 3 и 4 менее важны (чем 1 и 2), поскольку такие размещения электронов приводят к разделению зарядов. Ниже это показано в более общепринятых обозначениях:

$$H_1^{\oplus} \quad :H_2^{\ominus} \qquad\qquad H_1^{\ominus}: \quad H_2^{\oplus}$$

3 4

Взаимодействие различных электронных конфигураций изображается стрелкой с двумя остриями ⟷.

Если терминология, которой мы пользовались при рассмотрении связи в рамках метода валентных схем, показалась вам знакомой, то так и должно быть! Дело в том, что описание связей в органических соединениях в рамках теории резонанса основано на качественном рассмотрении ковалентных связей с помощью метода валентных схем.

Каковы основные различия между методом молекулярных орбиталей и методом валентных схем? Метод молекулярных орбиталей начинается с комбинации атомных орбиталей и образования молекулярных орбиталей. Затем на эти молекулярные орбитали помещаются электроны (по возможности со спаренными спинами). Поскольку связывающие молекулярные орбитали охватывают оба связанных атома, такая молекулярная орбиталь обобществляет два электрона между двумя атомами. В методе валентных схем каждый электрон, участвующий в образовании связи, обобществляется между двумя связанными атомами благодаря смешиванию электронных конфигураций (резонанс!)

Какой из этих методов лучше? Оба метода полезны и в известной степени дополняют друг друга. Однако в настоящее время химики-органики все больше предпочитают пользоваться методом молекулярных орбиталей. Одна из причин этого заключается в том, что метод молекулярных орбиталей легче использовать для расчета энергии системы. Тем не менее понятие резонанса еще широко используется для объяснения многих химических реакций.

2.12. ЧТО ПРЕДСТАВЛЯЮТ СОБОЙ НЕКОТОРЫЕ РАСПРОСТРАНЕННЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГРУППЫ?

Большинство органических соединений состоит из различных группировок атомов, связанных с помощью ковалентных связей с остовом из атомов углерода (называемым «углеродным скелетом»). Эти группировки являются «функциональными группами», и они участвуют в большинстве химических реакций органических соединений. Ряд функциональных групп представлен в табл. 2-6. Для некоторых из них указана гибридизация наиболее важных атомов. Вы можете убедиться в правильности структур, используя материал этой

Таблица 2-6

Наиболее распространенные функциональные группы органических соединений

Группа	Структура [a]
Бром	$-\ddot{\underset{..}{\text{Br}}}:$
Хлор	$-\ddot{\underset{..}{\text{Cl}}}:$
Дейтеро	$-\text{D}$
Окси (спирты, фенолы)	$-\ddot{\underset{..}{\text{O}}}-\text{H}$
Эфирная	$-\ddot{\underset{..}{\text{O}}}-$
Пероксидная	$-\ddot{\underset{..}{\text{O}}}-\ddot{\underset{..}{\text{O}}}-$
Меркапто (тиольная)	$-\ddot{\underset{..}{\text{S}}}-\text{H}$
Амино	$-\text{N}(\text{H})_2:$ $(-\text{NH}_2)$
Метокси	$-\ddot{\underset{..}{\text{O}}}-\text{CH}_3$
Карбонильная	$>\text{C}=\ddot{\underset{..}{\text{O}}}$ (sp^2 у C и у O) $(>\text{C(O)})$
Имино	$>\text{C}=\ddot{\text{N}}-\text{H}$
Винильная	$\text{H}(>)\text{C}=\text{CH}_2$ $(-\text{CH}=\text{CH}_2)$
Аллильная	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ (H, H–C–H, C=C, H, H)
Этинильная (алкин)	$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ (Sp)

Продолжение табл. 2-6

Группа	Структура [а]
Фенильная	бензольное кольцо C_6H_5– (sp² у атома C) (—C_6H_5; —Ph; —φ)
Азо	—N̈=N̈—
Нитрозо	—N̈=Ö: (—NO)
Азокси [б]	—N̈=$N^{\oplus}$(—:Ö:$^{\ominus}$)—
Нитро	—$N^{\oplus}$(=O:)(—:Ö:$^{\ominus}$) (—NO_2)
Формильная [в] (альдегид)	—C(=O:)—H (—CHO)
Карбоксильная (кислота)	—C(=O:)—Ö—H (sp²) (—CO_2H; —C(O)OH)
Циан (нитрил)	—C≡N: (—CN)
Карбоксамидная (амид)	—C(=O:)—N̈(H)— [—C(O)NH—]
Алкоксикарбонильная (сложный эфир)	—C(=O:)—Ö—R [—CO_2R; —C(O)OR]

[а] При обычном написании структур органических соединений несвязывающие электронные пары, показанные в некоторых случаях, не рисуют. Часто использующиеся сокращенные формулы и обозначения отдельных функциональных групп приведены в скобках. Названия, приведенные после названия функциональных групп, указывают класс соединений, к которому относится данная группа.

[б] Правильнее «оксидодиазендиил»; тем не менее «азокси» встречается чаще.

[в] Иногда, что менее правильно, называют карбоксальдегидом.

главы. Названия функциональных групп приведены, и вы должны их хорошо запомнить. Так же, как при изучении большинства иностранных языков, мы начинаем с простого запоминания некоторых слов — названий этих функциональных групп, которые являются основной частью словаря органической химии.

Ниже изображены структуры различных малых молекул и приведены сведения об их применении. Постройте молекулярные модели этих соединений и попытайтесь определить их гибридизацию, геометрию и другие свойства.

```
  H  H  ..
  |  |  O
H-C--C/ ..\H
  |  |
  H  H
```

этиловый спирт (растворитель, используется в медицине)

```
  H  H  ..   H  H
  |  |  O    |  |
H-C--C/ ..\C--C-H
  |  |       |  |
  H  H       H  H
```

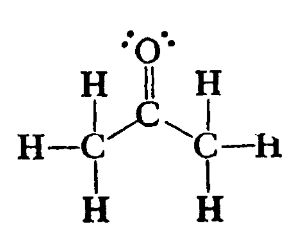
диэтиловый эфир (растворитель, анестезирующее средство)

```
  H     ..
  |   //O:
H-C--C
  |   \ ..
  H    :O--H
```

уксусная кислота (пищевой продукт)

```
  H
  |  ..
H-C--N--H
  |  |
  H  H
```

метиламин (дубильное вещество)



ацетон (растворитель)

```
H\      /H
   C=C
  /    \    ..
C        C--O\
 \\    //   ..  H
   C--C
H/      \H
```

фенол (дезинфицирующее средство)

```
H\     /H
   C=C
H/     \ ..
        Cl:
         ..
```

винилхлорид (исходный материал для получения полихлорвинила; предполагают, что он канцероген)

```
      ..
     :Cl:
 ..   |   ..
:F----C----F:
 ..   |   ..
     :Cl:
      ..
```

дихлордифторметан (фреон-12, хладоагент)

```
  H  H            H
  |  |   ..       |
H-C--C---O\     /C--H
  |  |   ..  C    |
  H  H       ||   H
            .O.
```

этилацетат (средство для удаления лака с ногтей)

---

15. Определите функциональные группы в следующих веществах:

а)
```
     CH3
     |
  H--C--OH
     |
     CO2H
```
молочная кислота

г)
```
       CH3
       |
  H3C--C--CN
       |
       OH
```
циангидрин ацетона

б)
```
      H       H
       \     /
        C=C
       /    \
  H--C        C--CH=CH2
      \\    //
        C--C
       /    \
      H      H
```
стирол

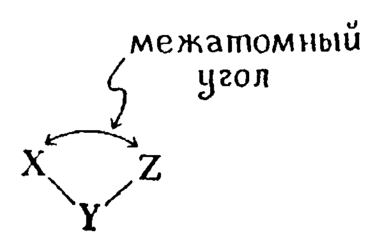
д)
```
          O
          ||
  CH3--C--CH2CH3
```
метилэтилкетон

```
        H       Br
         \     /
          C — C
         //     \\
в)  Br—C         C—NH2          е) C6H5—N=N—C6H5
         \      /                     азобензол
          C = C
         /     \
        H       Br
   2,4,6-триброманилин
```

ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ

Валентные электроны. Внешние электроны атома. Электроны, участвующие в химических реакциях элементов. Остальные электроны рассматриваются как часть остова.

Валентный угол. Обычно межатомный угол во фрагменте X—Y—Z.



Вандерваальсов радиус. Мера того, насколько два несвязанных между собой атома могут быть сближены друг с другом.

Водородная связь. Слабое взаимодействие (около 5 ккал/моль), приводящее к притяжению водородного атома, ковалентно связанного с электроотрицательным элементом, и другого электроотрицательного атома. Наиболее часто встречающимися электроотрицательными элементами являются азот, кислород и фтор. Водородная связь между двумя фрагментами одной молекулы называется *внутримолекулярной* водородной связью. Водородная связь между двумя разными молекулами называется *межмолекулярной* водородной связью.

Гетеролиз. Любой процесс, в результате которого расщепляется ковалентная связь и один из атомов, участвующих в ее образовании, сохраняет оба электрона. Также называется *гетеролитическим расщеплением*. Типичным примером служит ионизация кислоты

$$\text{H—A} \longrightarrow \text{H}^{\oplus} + :\text{A}^{\ominus}$$

Гибридная орбиталь. Атомная орбиталь, имеющая характеристики, отличные от характеристик *s*-, *p*-, *d*- или *f*-орбиталей. Все гибридные орбитали могут рассматриваться как «смеси» двух или более типов простых негибридизованных орбиталей в различных соотношениях. Наиболее распространенным типом гибридных орбиталей служат sp-, sp^2- и sp^3-орбитали. Гибридные орбитали свойственны только атомам в молекулах, а не отдельным атомам.

Гомолиз. Любой процесс, в результате которого расщепляется ковалентная связь и каждый из атомов, участвующих в ее образовании, сохраняет один электрон. Также называется *гомолитическим расщеплением*. Типичным примером служит гомолиз молекулы хлора:

$$Cl_2 \xrightarrow{\text{энергия}} 2Cl\cdot$$

Гомологический ряд. Ряд соединений, в котором каждое последующее соединение отличается от предыдущего на одну повторяющуюся единицу, чаще всего метиленовую группу:

$CH_3—H$ $CH_3CH_2—H$ $CH_3CH_2CH_2—H$ $CH_3CH_2CH_2CH_2—H$ **гомологический ряд**

Делокализованная связь. Ковалентная связь, в которой молекулярная орбиталь охватывает более двух атомов. Почти всегда это π-связи.

Длина связи. Среднее расстояние между двумя ковалентно связанными ядрами. Точная величина расстояния между двумя ядрами варьирует в относительно узкой области. Также называется *межатомным расстоянием*.

Диполь-дипольное взаимодействие. Взаимодействие между противоположно заряженными концами двух полярных связей или двух полярных молекул.

Дисперсионные силы Лондона. Притягивающее взаимодействие, вызываемое искажением атомных электронных облаков с последующим электростатическим притяжением.

Несмотря на то что отдельные взаимодействия достаточно слабы, общий эффект этих сил может быть довольно сильным. Наличием этих сил можно объяснить, например, почему метан — газ, а гексан (C_6H_{14}) — жидкость.

Ион-дипольное взаимодействие. Взаимодействие между ионом и противоположно заряженным концом полярной связи или полярной молекулы.

Ионная связь. Связь между противоположно заряженными ионами. По своей природе рассматривается как электростатическая.

Каноническая (резонансная, мезомерная, валентная) структура. Одна из нескольких возможных молекулярных структур, различающихся только распределением электронов. Полная совокупность таких структур характеризует резонансный гибрид. Каждая из двух приведенных ниже структур является канонической структурой аллильного радикала.

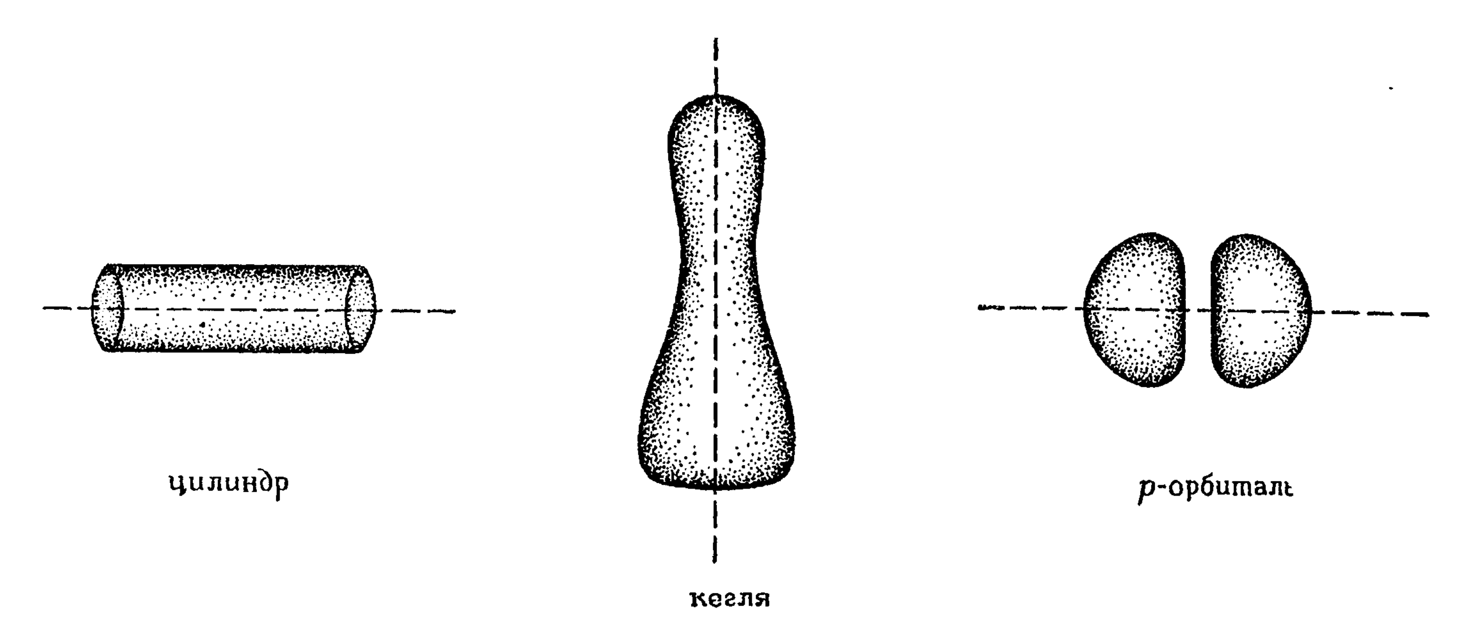
```
H         H              H         H
 \       /                \       /
  C  =  C     H  <---->   •C  —  C     H
 /       \   /            /       \\  /
H         C•             H         C
           \                        \
            H                        H
```

Кислота Льюиса. Любое соединение, которое обладает вакантной орбиталью и может принять на нее электронную пару. Типичными кислотами Льюиса являются $H^{\oplus}$, BF_3 и $AlCl_3$.

Ковалентная связь. Связь между двумя ядрами за счет обобщенной электронной пары между ними. Она может рассматриваться как результат электростатического притяжения двух атомов к этой электронной паре. Обычно ковалентные связи бывают как σ-, так и π-типа.

Кратная связь. Притяжение атомов, являющееся результатом обобществления более чем одной пары электронов между двумя ядрами. При обобществлении двух пар (одной σ и одной π) образуется двойная связь. В том случае, если обобщены три пары электронов (одна σ и две π), образуется тройная связь.

Круговая (цилиндрическая, осевая бесконечного порядка) симметрия. Объект имеет круговую симметрию, если он, будучи повернут вокруг своей оси на любой угол, будет неотличим от самого себя в начальном положении. Ось, вокруг которой можно таким образом повернуть объект, называется *осью симметрии*. Каждый из объектов, изображенных ниже, обладает круговой симметрией; оси симметрии указаны.



Молекулярная орбиталь. Орбиталь, образовавшаяся в результате перекрывания (взаимодействия) двух или более атомных орбиталей. Молекулярные орбитали могут быть трех типов: связывающие, несвязывающие и разрыхляющие. Молекулярная орбиталь, энергия которой выше энергии предшествующей атомной орбитали, называется *разрыхляющей*. Молекулярная орбиталь с энергией, равной энергии предшествующей атомной орбитали, является *несвязывающей*. Молекулы имеют одинаковое число молекулярных орбиталей.

Молекулярный дипольный момент. Сумма векторов дипольных моментов всех связей и групп молекулы.

Момент связи. Мера полярности связи. Равен величине частичного заряда в связи, умноженной на разделяющее расстояние.

Неподеленная пара электронов. Пара валентных электронов, которая не участвует в образовании связи между двумя атомами. В формальдегиде две пары электронов кислорода, которые не участвуют в образовании связи с углеродом, являются неподеленными

(несвязывающими).

$$\begin{matrix} H \\ & C{=}\ddot{\underset{..}{O}} \\ H \end{matrix}$$

неподеленные электронные пары

Основание Льюиса. Любое соединение, способное передавать электронную пару на вакантную орбиталь кислоты Льюиса. Типичными основаниями Льюиса служат $Cl^{\ominus}$, NH_3, H_2O и $OH^{\ominus}$.

Остов. Ядро атома со всеми электронами, кроме валентных.

Парамагнетизм. Способность соединения втягиваться в магнитное поле. Обычно указывает на наличие одного или более неспаренных электронов.

Полярная ковалентная связь. Ковалентная связь, в которой усредненное положение электронной пары находится ближе к одному из ядер. К этому типу принадлежит большинство ковалентных связей.

Простая (одинарная) связь. Связь, возникающая в результате обобществления одной пары электронов между атомами. Простые связи являются обычно σ-связями.

Разрыхляющая орбиталь. Молекулярная орбиталь, энергия которой выше, чем энергия атомных орбиталей, из которых она образована.

Резонанс. Изображение реальной молекулы с помощью гипотетических «канонических структур». Этот способ применяют в тех случаях, когда для адекватного описания данного соединения не может быть использовано единственное электронное распределение.

Резонансный гибрид. Расположение атомов и распределение электронов, отвечающие «реальной молекуле». Расположение атомов одинаково во всех канонических структурах и совпадает с расположением атомов в реальной молекуле. Однако распределение электронов в канонических структурах и в резонансном гибриде различно.

Семиполярная связь. Взаимодействие между атомами, включающее как ковалентную связь, так и притяжение между противоположными зарядами. Можно представить, что она образована за счет того, что электронная пара (от незаряженного донора) переходит на вакантную орбиталь (незаряженного) акцептора.

Связь. Любое взаимодействие между двумя или более частицами. Образование связи является экзотермическим процессом (процессом, проходящим с выделением тепла).

σ-Связь. Ковалентная связь, обладающая круговой симметрией.

π-Связь. Ковалентная связь, образованная перекрыванием двух *p*-орбиталей, главные оси которых параллельны. Состоит из верхней и нижней долей, каждая из которых имеет форму «сосиски».

Связывающая орбиталь. Молекулярная орбиталь, энергия которой ниже, чем энергия предшествующих ей атомных орбиталей.

Структура Льюиса. Изображение молекулы (или иона), при котором наибольшее возможное число атомов (за исключением водорода) получает восемь внешних электронов (октет). Структура Льюиса является прекрасным способом изображения распределения электронов в молекулах, не считая метода резонанса. Некоторые из структур Льюиса показаны ниже:

F_2 $:\ddot{\underset{..}{F}}{-}\ddot{\underset{..}{F}}:$ C_2N_2 $:N{\equiv}C{-}C{\equiv}N:$

CH_2O $H_2C{=}\ddot{\underset{..}{O}}$ HNO_3 $H{-}\ddot{\underset{..}{O}}{-}\overset{\oplus}{N}({=}\ddot{O}:){-}\ddot{\underset{..}{O}}:^{\ominus}$

Теория отталкивания электронных пар валентных оболочек. Теория, согласно которой геометрия молекулы контролируется отталкиванием пар внешних электронов, принадлежащих общему атому. Предполагается, что молекула будет принимать ту геометрию, в которой отталкивание электронных пар будет минимальным. Из этого следует, что две, три и четыре электронные пары будут удалены на 180, 120 и 109,5° соответственно. При этом из-за вариаций в типах электронных пар могут возникать отклонения от идеальной геометрии.

Какая связь существует между теорией отталкивания электронных пар валентных оболочек и гибридизацией? Первая позволяет нам изучать структуру и, пытаясь уменьшить отталкивание между электронными парами, предлагать для них оптимальную геометрию. После этого можно уже правильно представить гибридизацию центрального атома, что и определит необходимую геометрию молекулы в целом.

Функциональная группа. Группа атомов, имеющая какой-то «срок жизни» вне углеродного скелета. Функциональные группы обусловливают особенности химического поведения различных органических соединений. Как правило, функциональные группы

связаны с углеродным скелетом. Ниже дан пример молекулы, содержащей две функциональные группы — хлор и нитрогруппу:

```
      H   H   H
      |   |   |
Cl—C — C—C—NO₂
      |   |   |
      H   H   H
```

Энергия диссоциации связи. Количество энергии, необходимой для гомолитического расщепления отдельной связи.

Энергия связи. Средняя величина энергии, требуемой для гомолитического расщепления определенного типа связи.

ЗАДАЧИ

16. Запишите приведенные ниже формулы в виде структур Льюиса, обозначив, где это необходимо, неподеленные пары электронов. Ни один атом не должен иметь формального заряда. Ковалентные связи уже нарисованы.

```
       H                         O
       |                         ‖
а)  H—C—Br             д)  Cl—C—Cl
       |
       H

       H                     H       O       H
       |                     |       ‖       |
б)  H—C—S—Cl          е)  H—C—O—C—O—C—H
       |                     |               |
       H                     H               H

                                      S
                              H       ‖       H
в)  Cl—C≡N             ж)      >N—C—N<
                              H               H

                                   H
                                   |          H
г)  H—N=N—H            з)    H—C—N—N<
                                   |   |      H
                                   H   H
```

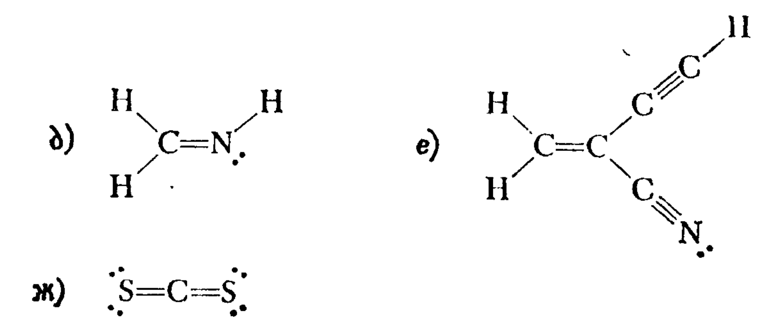
17. Нарисуйте для приведенных ниже соединений структуры Льюиса, помня, что, за исключением водорода, все атомы должны иметь внешний октет электронов. Какие из этих структур содержат семиполярную связь? Какие из этих структур содержат ионную связь?

а) CH_3OH (метанол, древесный спирт)
б) CH_3CH_2OH (этанол, винный спирт)
в) CH_3NO_2 (нитрометан)
г) $HCOOH$ (муравьиная кислота)
д) PCl_3
е) $(CH_3)_3PO$
ж) $CaCO_3$
з) H_2C_2O (кетен)

18. Отметьте, какие из связей в структурах, приведенных ниже, относятся к σ- или π-типу, а также укажите орбитали, участвующие в их образовании. В качестве иллюстрации это сделано для первого соединения.

```
а)   σ1s-2sp³                 б)
      H   H                        :N≡N:
       \ /
        N⊕
       / \
      H   H

в)  Cl                        г)  ⊖:Ö
      \                                \
       C=Ö:                             C=Ö:
      /                                /
    Cl                            ⊖:Ö
   фосген
```



19. Нарисуйте трехмерное изображение для каждого из следующих соединений и определите, какие из них будут иметь суммарный молекулярный дипольный момент и куда он направлен.

а) $CHCl_3$
б) CH_2Cl_2
в) CH_2ClBr
г) $CFCl_3$
д) CCl_4
е) $CH_2{=}CCl_2$
ж) $CH_2{=}CHCl$
з) $HC{\equiv}C{-}C{\equiv}CH$
и) $BrCN$
к) $BrCH{=}CHBr$ (два ответа)
л) $(CH_3)_2C{=}O$

20. Какое из нижеследующих производных может действовать, как кислота Льюиса? Как основание Льюиса?

а) H_2O
б) NH_3
в) $CH_3^{\ominus}$
г) $H^{\ominus}$
д) $H^{\oplus}$
е) $Cl^{\ominus}$
ж) $AlCl_3$

21. Объясните, почему свойства воды как растворителя обычно ухудшаются при понижении температуры от 90 до 35°C.

22. Диметилсульфоксид [ДМСО, $(CH_3)_2SO$] существенно лучше растворяется в воде, чем диметилсульфид [$(CH_3)_2S$]. Объясните.

23. Нарисуйте одну важную и одну несущественную резонансную структуру для каждого из следующих соединений:

а) $\ominus{:}\ddot{O}{-}C({=}\ddot{O}{:}){-}\ddot{O}{:}\ominus$ карбонат-ион

б) $(\ominus{:}\ddot{O}{-})_2N^{\oplus}{=}\ddot{O}$ нитрат-ион

з) C_6H_6 бензол

24. Нарисуйте канонические структуры, находящиеся в резонансе со структурами, изображенными ниже:

а) $H_2C{=}\overset{\oplus}{\ddot{O}}{-}H$

б) $H{-}\overset{\oplus}{C}{=}\ddot{N}{-}H$

в) $H_2\overset{\oplus}{C}{-}C(H){=}CHCH_3$

г) $H_2\ddot{N}{-}\overset{\oplus}{C}H_2$

д) $H_2\overset{\ominus}{\ddot{C}}{-}\overset{\oplus}{N}{\equiv}N{:}$

25. Ниже приведены пáры канонических структур, находящихся в резонансе. Объясните, почему в каждой паре вклад структуры, нарисованной справа, более существен.

а) $(H_3C)(H)\overset{\oplus}{C}{-}\ddot{O}{-}H \longleftrightarrow (H_3C)(H)C{=}\ddot{O}^{\oplus}{-}H$

б) $H_2\overset{\oplus}{C}-\ddot{O}:^{\ominus} \longleftrightarrow H_2C=O:$

в) $H(^{\ominus}:\ddot{O}:)C=\overset{\oplus}{N}H_2 \longleftrightarrow H(O=)C-\ddot{N}H_2$

г) $H-\overset{\oplus}{C}=\ddot{O} \longleftrightarrow H-C\equiv\overset{\oplus}{O}:$

26. Иногда нельзя написать структуру Льюиса, не разделяя заряды в молекуле. Для обеих пар канонических структур, изображенных ниже, правая структура более существенна для описания реальной молекулы. Что вы могли бы сказать на основании этих примеров о локализации заряда в структурах с разделенными зарядами?

$H_2\overset{\ominus}{\ddot{C}}-\overset{\oplus}{N}\equiv N: \longleftrightarrow H_2C=\overset{\oplus}{N}=\ddot{N}^{\ominus}$ **диазометан**

$H-CH_2-CH_2-\overset{\ominus}{\ddot{C}}=\overset{\oplus}{N}=\ddot{O} \longleftrightarrow H-CH_2-CH_2-C\equiv\overset{\oplus}{N}-\ddot{O}:^{\ominus}$ **оксид пропионитрила**

27. Какие из следующих структур *не* являются каноническими для одного и того же резонансного гибрида?

а) $H-C\equiv\overset{\oplus}{O}:$ и $H-\overset{\oplus}{C}=\ddot{O}$

б) $H-C(\dot{O}H)=CH_2$ и $H-C(=O:)-CH_3$

в) $H-\ddot{Cl}:$ и $H^{\oplus}\ :\ddot{Cl}:^{\ominus}$

г) $H_3C-\ddot{N}=C=\ddot{S}$ и $H_3C-\ddot{S}-C\equiv N:$

д) $H_2C=\ddot{N}H$ и $H-C\equiv N:$

е) $H_2C=CH-CH=CH_2$ и $H_2\overset{\oplus}{C}-CH=CH-\overset{\ominus}{C}H_2$

ж) $H_3C-\ddot{O}-\ddot{N}=\ddot{O}$ и $H_3C-\overset{\oplus}{N}(=\ddot{O})-\ddot{O}:^{\ominus}$

28. Каждая из следующих реакций представляет собой реакцию между кислотой Льюиса и основанием Льюиса. Укажите кислоту Льюиса и основание Льюиса среди исходных продуктов каждой реакции.

а) $H^{\oplus} + H-\overset{\overset{:O:}{\|}}{C}-\ddot{\underset{..}{O}}-H \longrightarrow H-\overset{\overset{\overset{H}{\oplus/}}{:O}}{\overset{\|}{C}}-\ddot{\underset{..}{O}}-H$

б) $:\ddot{\underset{..}{Cl}}:^{\ominus} + AlCl_3 \longrightarrow [AlCl_4]^{\ominus}$

в) $BF_3 + :\ddot{\underset{..}{F}}:^{\ominus} \longrightarrow [BF_4]^{\ominus}$

г) $CH_3-\ddot{\underset{..}{O}}-CH_3 + \overset{\oplus}{C}H_3 \longrightarrow CH_3-\overset{\oplus}{\ddot{O}}(CH_3)-CH_3$

д) $H^{\oplus} + H:^{\ominus} \longrightarrow H_2$

29. Определите функциональную группу в каждом из следующих соединений:

а) диоксан (H_2C-CH_2, H_2C-CH_2, связанные двумя атомами $\ddot{O}$ в цикл)

б) формальдегид ($H_2C=\ddot{\underset{..}{O}}$)

в) пропионовая кислота ($CH_3-CH_2-C(=\ddot{O}:)-\ddot{\underset{..}{O}}-H$)

г) транексамовая кислота (циклогексановое кольцо: $CH(CH_2NH_2)$, H_2C, CH_2, H_2C, CH_2, $CH(CO_2H)$)

д) хлорамфеникол (NO_2-замещённое бензольное кольцо C_6H_4; $HO-C(H)-$; $H-C-N(H)-C(=O)-C(H)(Cl)-Cl$; CH_2OH)

30. В недавно вышедшем (1976 г.) справочнике приведена изображенная ниже структура. Какая допущена ошибка? [*Указание*: в обозначении $(CH_2)_{15}$ нет ошибки. Это сокращенная форма записи 15 последовательно связанных групп CH_2, т. е. $—CH_2—CH_2—\ldots$.]

(Пиридиновое кольцо, в котором атом N связан с $:\ddot{\underset{..}{Cl}}$ и с $(CH_2)_{15}CH_3$; при атомах углерода кольца — атомы H.)

31. Определите формальные заряды фрагментов молекул, приведенных ниже. Каждая линия представляет ковалентную связь (σ или π) с какой-либо группой.

а) —S— (четыре связи) б) —S— (три связи, неподеленная пара ··) в) —S— (две связи, ·· сверху и снизу)

г) —S: (одна связь, три пары) д) —N— (четыре связи) е) —N— (три связи, ··)

ж) —N— (две связи, ·· сверху и снизу) з) —N (одна связь, ·· сверху и снизу) и) —O— (три связи, ··)

к) —O— (две связи, ·· сверху и снизу) л) —O: (одна связь, три пары) м) —C— (четыре связи)

н) —C— (три связи, ··) о) —C— (три связи) п) —C— (две связи, ··)

р) —Sn— (четыре связи) с) —Br: (одна связь, три пары) т) —Br— (две связи, ·· сверху и снизу)

у) —Br— (три связи, ··) ф) :Cl· (неподеленные пары) х) H:

32. Уравнение, приведенное ниже, дает «процент ионного характера» полярной ковалентной связи. Рассчитайте, используя это уравнение, процент ионного характера связей, для которых $|\chi_A - \chi_B|$ равно 0,2, 1,0 и 3,0 соответственно.

$$\% \text{ ионного характера} = 16\,|\chi_A - \chi_B| + 3{,}5\,|\chi_A - \chi_B|^2,$$

где χ_A и χ_B — электроотрицательности атомов, образующих связь.

33. Некоторые органические соединения частично растворимы в воде. Для того чтобы их выделить из раствора, можно насытить водную фазу солью (отсюда название «высаливание»), а затем проэкстрагировать ее соответствующим растворителем (например, диэтиловым эфиром). Почему высаливание способствует экстрагированию органических примесей из воды? Почему в качестве экстрагирующего растворителя нельзя использовать метанол (CH_3OH)?

34. Диэтиловый эфир $H_5C_2—O—C_2H_5$ и *н*-бутиловый спирт $CH_3CH_2CH_2CH_2—OH$ одинаково растворимы в воде (около 80 г/л), но у спирта температура кипения существенно выше, чем у эфира (118 и 35°C соответственно). Как можно использовать для объяснения этих данных представления о водородных связях?

35. Диметиловый эфир CH_3OCH_3 можно растворить в жидком фтористом водороде; далее диметиловый эфир может быть извлечен из этого раствора добавлением воды. Из каких компонентов состоит исходный раствор диметилового эфира во фтористом водороде? Какова функция воды в регенерации диметилового эфира?

36. Хлорид ртути(II) $HgCl_2$ представляет собой ковалентную молекулу с линейной геометрией. Предложите электронную конфигурацию Hg в $HgCl_2$. Диметилртуть CH_3HgCH_3 — соединение, опасное с точки зрения загрязнения водоемов ртутью. Нарисуйте структуру этого соединения и отметьте все орбитали так же, как в задаче 18.

37. Температура кипения 2-метилпирролидина выше, чем N-метилпирролидина. Объясните почему.

2-метилпирролидин (кольцо CH_2—CH_2—CH_2—C(H)(CH_3)—N̈(H))   N-метилпирролидин (кольцо CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—N̈(CH_3))

38. Многие реакции протекают с изменением гибридизации одного или более атомов в исходных продуктах. Определите, гибридизация каких атомов первого исходного

продукта изменяется, и укажите, каковы эти изменения. Все реакции, показанные ниже, реальны:

а) $\mathrm{H_2C{=}CH_2 + Cl_2 \longrightarrow H{-}C(Cl)(H){-}C(H)(Cl){-}H}$

б) $\mathrm{H{-}C{\equiv}C{-}H + Cl_2 \longrightarrow (H)(Cl)C{=}C(Cl)(H)}$

в) $\mathrm{H{-}C{\equiv}C{-}H + H_2O \longrightarrow H{-}CH_2{-}C({=}O){-}H}$

г) $\mathrm{H_2C{=}O + H_2 \longrightarrow H{-}C(H)(OH){-}H}$

д) $\mathrm{H{-}CH_2{-}\overset{\oplus}{C}H{-}CH_2{-}H + H_2O \longrightarrow H{-}CH_2{-}CH(OH){-}CH_2{-}H + H^{\oplus}}$

е) $\mathrm{H{-}CH_2{-}CH_2{-}O{-}C({=}O){-}CH_2{-}H \xrightarrow{\text{нагревание}} H_2C{=}CH_2 + H{-}O{-}C({=}O){-}CH_2{-}H}$

39. Представленную ниже реакцию можно рассматривать как кислотно-основную. Укажите кислоту Льюиса и основание Льюиса. Укажите состояние гибридизации каждого атома углерода в продукте реакции.

$$CH_3^{\oplus} + CH_2{=}CH_2 \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}CH_2^{\oplus}$$

40. Почему частицу $:CH_2$ (карбен) правильнее рассматривать как кислоту Льюиса, а не как основание Льюиса?

41. В метильном радикале $CH_3\cdot$ при атоме углерода нет внешнего октета электронов, однако этот радикал не является кислотой Льюиса. Объясните. Каково состояние углерода в этом почти плоском радикале? Каков формальный заряд на атоме углерода?

42. Поскольку канонические структуры в действительности не существуют, то они не могут быть отделены друг от друга и не могут находиться в равновесии друг с другом. Предложите метод и соответствующие эксперименты, которые подтвердили бы существование резонанса, изображенного ниже:

$$\mathrm{C_5H_5O^{\oplus}} \leftrightarrow \mathrm{C_5H_5O^{\oplus}}$$

43. Соединения, приведенные ниже, расположены в порядке увеличения их кислотности. Как вы можете объяснить этот порядок?

а) $H{-}CH_3 < H{-}NH_2 < H{-}OH < H{-}F$

б) $H{-}SH < H{-}Cl$

3. АЛКАНЫ

3.1. ВВЕДЕНИЕ

Алканами называются углеводороды, имеющие общую формулу C_nH_{2n+2} и содержащие только sp^3-гибридизованные атомы углерода. Они широко используются в качестве топлива, однако ограниченно применяются в химии*. Это связано с тем, что алканы отличаются низкой реакционной способностью; поэтому в лабораторной практике реакции с ними проводят довольно редко. По-видимому, алканы используются в лаборатории в основном в качестве растворителей. Тем не менее, нам кажется целесообразным начать рассмотрение именно с алканов, так как некоторые их реакции помогут читателю получить представление о важных физико-химических концепциях. Кроме того, на примере алканов мы впервые познакомимся с химическими методами, применяемыми для изучения процессов превращения исходных продуктов реакции в конечные. Номенклатура алканов является основой для названий многих органических соединений, поэтому мы подробно рассмотрим ее в этой главе. В начале главы мы познакомимся со структурой углеводородов, затем рассмотрим их номенклатуру, после чего остановимся на реакционной способности этих соединений.

3.2. НАХОЖДЕНИЕ АЛКАНОВ В ПРИРОДЕ

Некоторые алканы широко распространены в природе. Так, например, природный газ, состав которого хотя не постоянен, содержит примерно 75% метана, 15% этана и 5% пропана, а остальное составляют более высокомолекулярные («высшие») алканы и многие другие соединения. Природный газ широко используется и как топливо, и как сырье для химической промышленности.

Метан и другие низшие алканы можно получать из каменного угля с помощью нескольких химических процессов. К сожалению, эти методы еще недостаточно совершенны, чтобы удовлетворить растущие потребности промышленности в алканах.

Несмотря на указанные источники, «черное золото» — нефть — все еще остается основным источником промышленного получения большинства алканов. Вероятно, любой вид нефти-сырца содержит какие-то алканы, однако определенный состав нефти-сырца зависит от места ее добычи.

При фракционировании нефти-сырца выделяется ряд летучих фракций (бензин, керосин, газолин и легкие смазочные масла) и несколько нелетучих остатков (смазочные масла, петролатум, нефтяная смола и парафин). Все

---

* Алканы в настоящее время являются основными исходными соединениями в промышленности основного органического синтеза и микробиологического синтеза белка.— *Прим. ред.*

они перечислены в табл. 3-1. Хотя потребности человека в том или ином продукте, выделенном из нефти, со временем изменяются (когда-то наиболее важным компонентом нефти был керосин, так как его использовали в керосиновых лампах), очевидно, что нефть-сырец будет оставаться основой

Таблица 3-1

Продукты перегонки нефти [а]

Фракция [б]	Состав [в]	Температуры кипения, °C
Природный газ	$C_1—C_4$	Ниже 20
Петролейный эфир	$C_5—C_6$	20—60
Бензин [г]	$C_4—C_8$	40—200
Керосин	$C_{10}—C_{16}$	175—275
Мазут, дизельное масло	$C_{15}—C_{20}$	250—400
Смазочные масла	$C_{18}—C_{22}$	Выше 300
Асфальт	Сложная смесь (C_{20} и выше)	Нелетуч

[а] *Jones M. M., Netterville J. T., Johnston D. O., Wood J. L.*, Chemistry, Man and Society, W. B. Saunders Co., Philadelphia, 1972.

[б] Имеются и другие описания состава и температур кипения, но все они близки к представленным. Кристаллизация веществ, растворенных в менее летучих фракциях, дает *парафин* и аналогичные твердые смеси.

[в] Точный процентный состав нефтей, добытых в различных районах земного шара, значительно варьирует.

[г] Иногда называется *бензином прямой гонки*.

химической индустрии. Потребность в ней достаточно велика, и она в большой мере может быть потенциальным оружием международной политики, так что в настоящее время разрабатываются методы превращения как угля, так и отходов животных в искусственную нефть. Использование отходов животных (навоза) для производства углеводородов не покажется нереальным, если учесть, что на фермах и ранчо Америки *ежегодно* производится свыше 2 *млрд. т* навоза!

3.3. СТРУКТУРА НЕКОТОРЫХ ПРОСТЫХ АЛКАНОВ

Метан, простейший алкан, является главной составной частью природного и болотного газов, а также гремучего газа в угольных шахтах. Он выделяется при анаэробном окислении растительных и животных остатков. Метан может быть также получен реакцией карбида алюминия («неорганического» соединения) с водой; вот, кстати, пример того, что деление химии на органическую и неорганическую часто довольно произвольно.

$$\underset{\text{карбид алюминия}}{Al_4C_3} + 12H_2O \longrightarrow \underset{\text{метан}}{3CH_4} + 4Al(OH)_3$$

Как уже отмечалось в гл. 2, атом углерода в метане sp^3-гибридизован. Четыре атома водорода* эквивалентны как по геометрии, так и по их реакционной способности, иллюстрацией чего служит трехмерное изображение метана, приведенное ниже. Способом, указанным в схеме, его можно пере-

* Термины «водород», «атом водорода» и «протон» используются для обозначения первого элемента периодической системы, ковалентно связанного с другим элементом. Термин «протон» сохраняет также и свой классический смысл как $H^{\oplus}$.

вести в плоское двухмерное изображение, которое более удобно для описания структуры молекул. Отметим, что в результате получают структуру Льюиса для метана (разд. 2.5). Плоские изображения, подобные **структурной формуле** метана, показанной ниже, почти всегда применяются для изображения связей в органических молекулах:

3-D — вращение в пространстве → 3-D — проекция атомов и связей на плоскость, параллельную плоскости листа →

```
   H
   |
H—C—H
   |
   H
```

структурная формула метана

Одним из способов представления суммарной структуры молекулы служит его **сокращенная структурная формула**; при этом сначала пишут углеродный атом, находящийся на одном конце молекулы, и все связанные с ним заместители, далее пишут следующий атом углерода и связанные с ним заместители и продолжают так до полного описания структуры молекулы. Общая и сокращенная структурные формулы для одной и той же молекулы написаны ниже:

```
    B   E   G
    |   |   |
A — C — C — C — I
    |   |   |
    D   F   H
```

структурная формула

CABDCEFCGHI **сокращенная структурная формула**

Метан содержит только один атом углерода, следовательно, его сокращенная структурная формула CH_4.

Молекулярная формула *соединения отражает вид и число атомов в молекуле. Сначала пишут число атомов углерода, затем число атомов водорода и далее перечисляют атомы всех других элементов, входящих в молекулу (в алфавитном порядке).*

Ниже в качестве примера приведены молекулярные формулы уксусной кислоты и метиламина:

Соединение	*Структурная формула*	*Молекулярная формула*
Уксусная кислота	$H_3C–C(=\ddot{O}:)–\ddot{O}–H$	$C_2H_4O_2$
Метиламин	$H_3C–\ddot{N}H_2$	CH_5N

Какова же молекулярная формула метана? CH_4! (Метан — одно из немногих соединений, у которых сокращенная структурная формула и молекулярная формула одинаковы.)

Эмпирическая формула *соединения отражает низшее целочисленное соотношение различных атомов в молекуле.* Элементы перечисляются в том же порядке, что и в молекулярной формуле. Например, молекулярная формула уксусной кислоты $C_2H_4O_2$, а эмпирическая формула $C_2H_4O_2/2$ *или* CH_2O. Молекулярная формула метиламина CH_5N. Любые попытки разде-

лить эту формулу на целое число (не равное 1) будут приводить к дробным величинам подстрочных чисел атомов в молекуле. *Так как подстрочные числа в эмпирической формуле не могут быть дробными, эмпирическая формула метиламина будет также CH_5N.*

Эмпирическая формула метана — CH_4.

Следующим простейшим алканом является **этан** C_2H_6. Превращение его трехмерного изображения в соответствующую структурную формулу показано ниже. В проекции, изображенной до стрелки, угол α не равен 90°. Тем не менее химики традиционно рисуют четыре связи у центрального sp^3-гибридизованного атома под прямыми углами друг к другу. Напомним, что аналогично мы поступали при изображении некоторых структур в предыдущей главе.

проекция атомов и связей на плоскость, параллельную плоскости листа

шесть атомов водорода в этане эквивалентны

C_2H_6 — это не сокращенная формула этана, а его молекулярная формула. Сокращенной структурной формулой будет CH_3CH_3; вы видите, что заместители принято писать *после* того атома, с которым они связаны. (Однако это правило может быть нарушено, если, например, надо сосредоточить внимание на отдельной связи, например $H_3C—CH_3$.) И наконец, эмпирическая формула этана CH_3.

Существует несколько способов написания структурной формулы соединения, обладающего центральным sp^3-гибридизованным атомом углерода. В качестве примера ниже представлены шесть возможных эквивалентных изображений соединения CH_2R_2, где R — остаток какой-либо органической молекулы:

эквивалентное изображение CH_2R_2

Мелвин Ньюмен предложил* двухмерное изображение соединений, которое сохраняет некоторые особенности их трехмерной структуры. *Проекции Ньюмена* получают, рассматривая соединение вдоль подходящей углерод-углеродной σ-связи и изображая то, что при этом видно. Ниже это сделано для одной из геометрических форм этана. Атомы, находящиеся «сзади», заслонены и их нельзя увидеть. Поэтому, когда имеют дело с заслоненной геометрией, задние атомы обычно изображают немного смещенными, так чтобы они были видны. Фронтальный атом углерода изо-

* *Newman M.S.*, J. Chem. Ed., 32, 344 (1955).

бражают точкой пересечения его связей, а тыльный атом углерода — окружностью.

направление взгляда
глаз
клиновидная проекция
проекция Ньюмена
заслоненной конформации этана

Для вращения атомов вокруг простой связи не требуется большой энергии. Считают, что две метильные группы этана как бы вращаются почти свободно вокруг углерод-углеродной связи. (Это можно хорошо наблюдать на модели этана.) В связи с этим мы будем говорить о «свободном вращении» вокруг простой связи в этане.

Однако вращение вокруг простой связи *не совсем* свободно. В некоторых случаях очень важно учесть тот минимум энергии, который необходим для

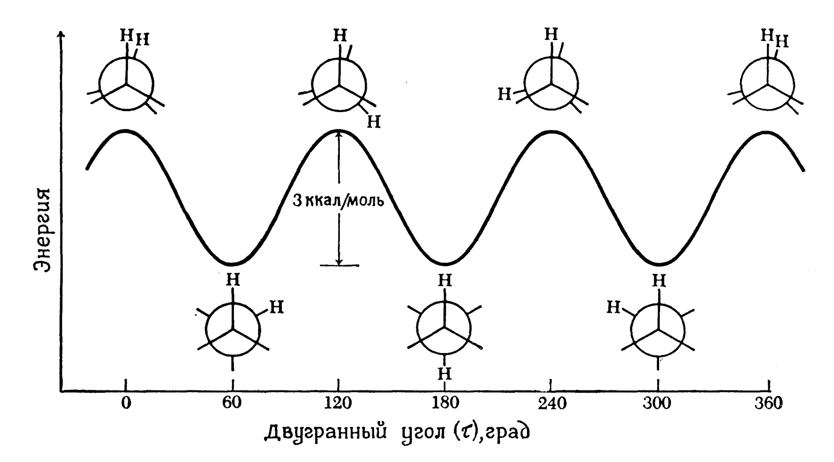
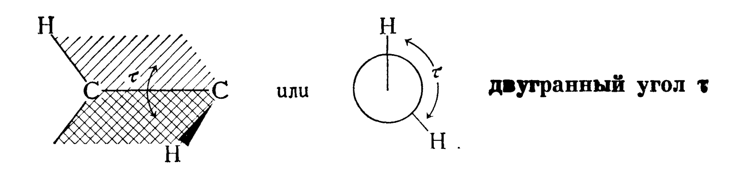


Рис. 3-1. Энергетический профиль вращения вокруг связи С—С в этане.

Вращение «заднего» атома углерода изображено изменением двугранного угла между двумя показанными атомами водорода. Для простоты остальные атомы водорода опущены. Вверху изображены заслоненные конформации, а внизу — заторможенные.

полного вращения молекулы вокруг определенной связи; это количество энергии называется **барьером вращения** для данной связи. Барьер вращения в молекуле, подобной этану, может быть выражен через изменение потенциальной энергии молекулы как функции изменения *двугранного* (*торсионного*) *угла* системы. Двугранный угол (обозначаемый τ) изображен на диаграмме, приведенной ниже:



Как видно из рис. 3-1, барьер вращения, разделяющий две формы этана с низкой энергией, составляет только 3 ккал/моль. Такие формы, обладаю-

щие низкой энергией и двугранными углами, кратными 60°, называют *заторможенными*. Они разделяются высокоэнергетическими — *заслоненными* — формами этана. Поскольку при комнатной температуре энергия некоторых столкновений молекул может достигать 20 ккал/моль, то этот барьер в 3 ккал/моль легко преодолевается, и вращение в этане рассматривают как свободное.

Все структуры, соответствующие точкам на кривой, называются *конформациями* этана, поскольку их можно легко переводить из одной в другую вращением вокруг простой связи и без разрыва каких-либо связей. Когда мы говорим о **конформации** молекулы, мы имеем в виду ее характерную геометрию, определяющуюся длинами связей, углами между связями и двугранными углами.

Хотя природа барьера вращения в молекуле этана до сих пор служит предметом дискуссий, маловероятно, что причиной его служит «соударение» *вицинальных* атомов водорода, находящихся у соседних атомов углерода в конформации с высокой энергией. Подобные «заслоненные взаимодействия» невелики, так как вицинальные атомы водорода находятся на большом расстоянии друг от друга (по сравнению с их вандерваальсовыми радиусами) даже в заслоненной конформации с высокой энергией. В настоящее время принято приписывать наличие барьера электронному отталкиванию между связями C—H в тот момент, когда они проходят мимо друг друга.

Так как три пары заслоненных C—H-связей создают барьер вращения в 3 ккал/моль, каждое заслоненное взаимодействие повышает энергию этана примерно на 1 ккал/моль.

---

1. Сколько конформаций изображено на рис. 3-1?

Пропаном C_3H_8 заполняют газовые баллоны. Это простейший из алканов, который легко можно перевести в жидкое состояние и хранить в таком виде. Несколько изображений пропана приведено ниже:

Вращение вокруг каждой простой связи C—C в пропане представлено на рис. 3-2. Сходство барьеров в этане и пропане указывает на то, что H—H-взаимодействия в заслоненной конформации этана близки по энергии H—CH_3-взаимодействиям в молекуле пропана (т. е. 1 ккал/моль).

В то время как каждая точка на рис. 3-1 и 3-2 представляет определенную конформацию, *точки, соответствующие энергетическим минимумам, отвечают конформерам* (или **конформационным изомерам**). *Конформеры являются преобладающими компонентами в смеси всех возможных конформаций.* Амплитуда кривой от минимума к максимуму отражает минимальное коли-

чество энергии, требующейся для перехода соседних конформеров друг в друга, а ее максимум соответствует *переходному состоянию* между ними.

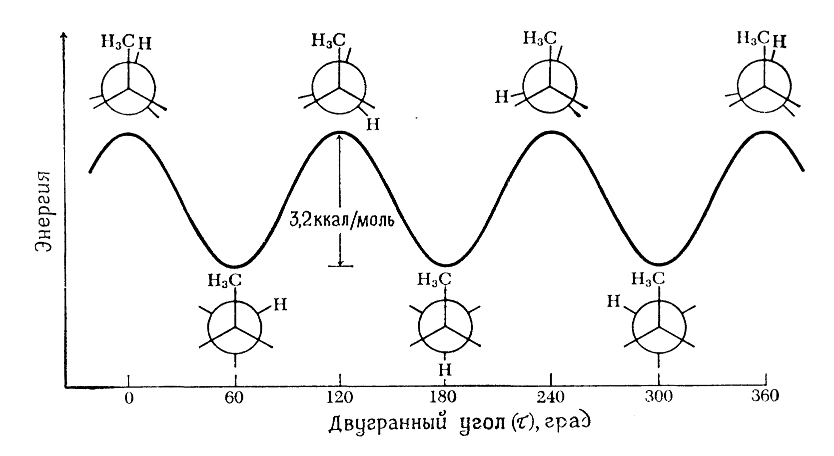


Рис. 3-2. Энергетический профиль вращения вокруг связи С—С в пропане. Обратите внимание на сходство с рис. 3-1. Четыре атома водорода для простоты опущены.

Конформацией с высокой энергией (переходным состоянием) пропана является заслоненная конформация, а конформацией с низкой энергией — заторможенная конформация. Это справедливо как для этана, так и для большинства других соединений.

---

2. а) Какие структуры на рис. 3-1 соответствуют переходным состояниям? б) Обладают ли они одинаковой энергией? в) Почему?

Бутан C_4H_{10}, так же как и пропан, является транспортируемым горючим. Его структуру можно изобразить в двух измерениях любым из показанных ниже способов:

Молекулярная формула: C_4H_{10}
Эмпирическая формула: C_2H_5
Сокращенная структурная формула: $CH_3CH_2CH_2CH_3$ или $CH_3(CH_2)_2CH_3$
Структурные формулы:

$$\begin{array}{ccccccccccc} & & H & & H & & H & & H & & \\ & & | & & | & & | & & | & & \\ H & - & C & - & C & - & C & - & C & - & H \\ & & | & & | & & | & & | & & \\ & & H & & H & & H & & H & & \end{array} \quad \text{или} \quad \begin{array}{ccccccccc} & & & & & & H & & \\ & & & & & & | & & \\ & & H & & H & H\,- & C & - & H \\ & & | & & | & & | & & \\ H & - & C & - & C & \text{———} & C & - & H \\ & & | & & | & & | & & \\ & & H & & H & & H & & \end{array}$$

или

$$\begin{array}{cccccccccc} & & H & & H & & & & & \\ & & | & & | & & & & & \\ H & - & C & \text{———} & C & - & H & H & & \\ & & | & & | & & & | & & \\ & & H & H\,- & C & \text{——} & & C & - & H \\ & & & & | & & & | & & \\ & & & & H & & & H & & \end{array} \quad \text{и т. д.}$$

Основные конформации бутана изображены на рис. 3-3. Заслоненные конформации бутана представлены структурами **Б**, **Г** и **Е**, которые не совсем одинаковы. Две из них, **Б** и **Е**, содержат в заслоненном положении метильную группу и атом водорода, а в конформации **Г** заслонены две метильные

группы. Заторможенные конформации бутана (А, В и Д на рис. 3-3) также неодинаковы. Чтобы различать их между собой, конформер А (с метильными группами, расположенными под углом 180° в проекции Ньюмена) называют

Рис. 3-3. Конформационное распределение в *н*-бутане.

Переход происходит в результате вращения в направлении, показанном изогнутой стрелкой. Конформации А, В и Д являются заторможенными, а Б, Г и Е — заслоненными.

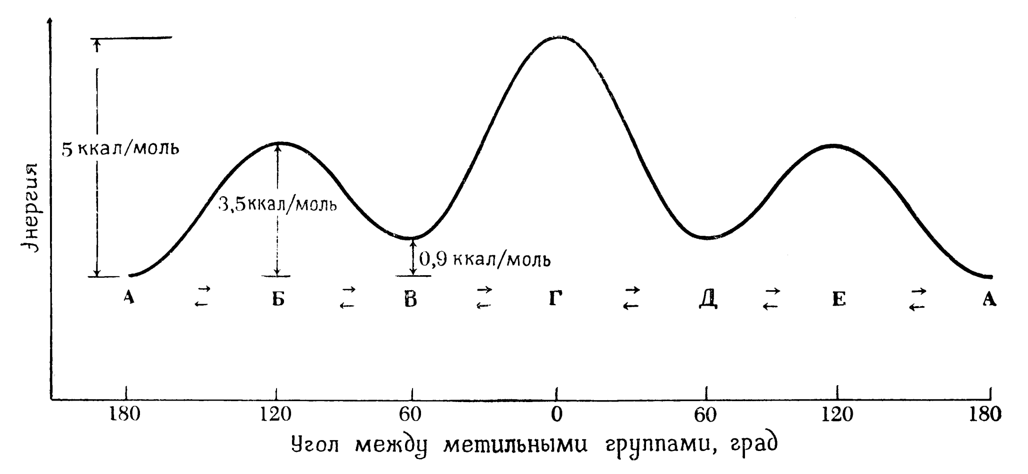


Рис. 3-4. Барьер вращения вокруг центральной связи С—С в бутане (буквы соответствуют структурам на рис. 3-3).

анти-конформером*, а конформеры В и Д, в которых метильные группы находятся под углом 60° относительно друг друга, называют *гош*-конформерами. Соответствующие энергии всех этих конформаций представлены на рис. 3-4.

* В отечественной литературе принято относить термин «заторможенный конформер» только к *анти*-конформеру.— *Прим. ред.*

Разница в энергии между структурами **А** и **Г** составляет 5 ккал/моль, что существенно выше барьера вращения в этане (3 ккал/моль). Поскольку барьер вращения в этане обусловлен отталкивающим взаимодействием заслоненных связей, в бутане должны существовать какие-то дополнительные взаимодействия, чтобы барьер вращения превысил 3 ккал/моль. Эти дополнительные взаимодействия объясняются, в частности, отталкиванием двух соседних метильных групп; вероятно, эти метильные группы достаточно велики и мешают друг другу при вращении.

Разница в энергиях между конформерами **А** и **В** (0,9 ккал/моль) отражает увеличение энергии при движении двух соседних метильных групп из положения, в котором они не могут взаимодействовать (т. е. они разделены на 180°), в положение, при котором они разделены на 60° (ньюменовская проекция). Поскольку такое их расположение соответствует *гош*-конформеру или скошенному конформеру, это отталкивание называют *гош-* или ***скошенным бутановым взаимодействием.***

Поскольку барьер вращения бутана 5 ккал/моль легко преодолим при комнатной температуре, бутан существует в виде смеси конформеров, в которой преобладают *анти-* и *гош*-конформеры (**А**, **В** и **Д** на рис. 3-3). Точный состав смеси определяется разностью свободных энергий Гиббса (ΔG) конформеров.

Константа равновесия между двумя производными (например, **А** ⇄ **Б**) может быть рассчитана из уравнения

$$\Delta G = -RT \ln K_{\text{равн}},$$

где ΔG — разность свободных энергий Гиббса производных, R — универсальная газовая постоянная, равная 1,987 кал·моль$^{-1}$·град$^{-1}$ (8,3 Дж·моль$^{-1}$·град$^{-1}$), T — температура (K = 273 + °C) и $\ln K_{\text{равн}}$ — натуральный логарифм константы равновесия между двумя производными (например, $K_{\text{равн}}$ = [Б]/[А]).

Согласно уравнению Гиббса—Гельмгольца, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, где ΔH — это энтальпия или разница в теплосодержании, а ΔS — различие в энтропии продукта и исходного вещества. Обычно (что, однако, не совсем точно) принимают, что величина $T\Delta S$ невелика, и приравнивают ΔG к ΔH*.

Изменение энтальпии (ΔH) может быть определено как изменение теплосодержания, сопровождающее любой процесс, который протекает при постоянном давлении, что наблюдается для большинства реакций. Вращения вокруг связей и химические превращения, для которых $\Delta H < 0$, обычно происходят спонтанно. Энтропия вещества, так же как и энтальпия, служит одним из его характерных свойств. Качественно энтропия является мерой неупорядоченности системы. Высоконеупорядоченные вещества характеризуются большими значениями энтропии, низкая энтропия присуща высокоорганизованным веществам. Если процесс сопровождается положительным изменением энтропии ($\Delta S > 0$), то член $-T\Delta S$ дает отрицательный вклад в ΔG. Следовательно, в тех случаях, когда продукты реакции менее упорядочены, чем исходные реагенты, процесс будет стремиться проходить спонтанно. Например, бензин, пролитый на землю, переходит из жидкого состояния, в котором молекулы сравнительно упорядочены, в газообразное, в котором молекулы упорядочены существенно меньше и рассеиваются в атмосфере. Хотя при этом действуют также и энтальпийные факторы, загрязнение атмосферы пролитыми летучими веществами является отчасти следствием изменения энтропии, которым сопровождается испарение.

Изучение распределения конформаций, факторов, определяющих распределение, а также влияния конформационного распределения на химическую реакционную способность составляет область исследований, известную под названием ***конформационного анализа.***

* Этого делать в общем случае нельзя. Критерием возможности протекания любого процесса является условие $\Delta G < 0$, а не $\Delta H < 0$! — *Прим. ред.*

3. Постройте модели состояний **В** и **Д** на рис. 3-3 и посмотрите, какая связь существует между ними. Какие взаимоотношения характерны для **В**, **Д** и **Г**?

4. Какое влияние оказывает увеличение температуры на преимущественное распределение конформеров этана и бутана?

ИЗОБУТАН, СТРУКТУРНЫЙ ИЗОМЕР БУТАНА. **Изомерами** *называют соединения, имеющие одинаковую молекулярную формулу, но отличающиеся расположением атомов.* Конформации не входят в это определение, так как *изомеры должны быть разделены значительными энергетическими барьерами* (т. е. они не могут быстро взаимопревращаться в процессе изучения). «Изомеры» могут быть подразделены на два класса: **конституционные**, или **структурные**, **изомеры** (изомеры, имеющие различную последовательность связывания атомов) и **стереоизомеры** (изомеры с одинаковой последовательностью связывания атомов, но с различным расположением их в пространстве). Ниже мы подробно рассмотрим структурные изомеры.

Мы только что закончили довольно обширное обсуждение структуры бутана, алкана с молекулярной формулой C_4H_{10}. Но существует еще другой алкан с той же самой молекулярной формулой! Это изомер бутана C_4H_{10} с другим порядком соединения атомов, следовательно, это структурный изомер $CH_3CH_2CH_2CH_3$. Чтобы различать эти два бутана, первый мы будем называть «*н*-бутан», а второй — «изобутан».

Несколько различных написаний формулы изобутана даны ниже. Обратите внимание на то, что в изобутане мы не имеем прямой цепи углеродных атомов, *н*-бутан, напротив, имеет неразветвленную цепь. Прежде всего эти изомеры отличаются строением углеродной цепи. Других соединений с формулой C_4H_{10} не существует.

Изобутан

```
        H
        |
H   H—C—H           CH3
|       |            |
H—C————C—H  или CH3—C—H   или CH3—CH(CH3)2 или CH(CH3)3
|       |            |
H   H—C—H           CH3
        |
        H
```

Названия «*н*-бутан» и «изобутан» являются частью одной из двух основных схем наименования органических соединений. Согласно такому «несистематическому», или «тривиальному», способу наименования структур, алканы, содержащие только неразветвленные («линейные») цепи атомов углерода, называются *н*-алканами (приставка *н*—это сокращение слова *нормальный*). Вот почему структура $CH_3—CH_2—CH_2—CH_3$ называется *н*-бутаном. Напротив, соединения, углеродные цепи которых заканчиваются двумя метильными группами [т. е. $—CH(CH_3)_2$], называют *изоалканами*. Изобутан—простейший алкан с нелинейной цепью атомов углерода; такие цепи называются *разветвленными*. Изобутан является простейшим изоалканом.

ИЗОМЕРНЫЕ ПЕНТАНЫ. Соединения с общей формулой C_5H_{12} называются *пентанами*. Три изомерных пентана носят несистематические наименования *н*-пентана, изопентана и неопентана. Приставка «нео» означает, что цепь заканчивается группой $—C(CH_3)_3$.

```
                                        CH3              CH3
                                        |                |
CH3—CH2—CH2—CH2—CH3        CH3—CH2—C—H        CH3—C—CH3
                                        |                |
                                        CH3              CH3
      н-пентан                  изопентан          неопентан
```

Число изомеров быстро возрастает с увеличением числа атомов углерода в молекуле. Так, в случае эйкозана $C_{20}H_{42}$ насчитывается уже более 300 тысяч изомеров!

3.4. НОМЕНКЛАТУРА*

Своей сложностью органическая химия обязана огромному числу соединений, которые может образовывать углерод. Во избежание путаницы, возникающей из-за неточных названий при публикации научных сообщений, под эгидой Международного союза чистой и прикладной химии (IUPAC) была разработана систематическая номенклатура органических соединений. (В некоторых более ранних учебниках можно найти ссылки на номенклатуру Международного союза химии (IUC), который затем стал IUPAC.) К сожалению, к систематизации приступили только после того, как многие широко распространенные соединения уже получили тривиальные названия, утвердившиеся в органической химии. Более того, систематические наименования некоторых соединений настолько сложны, что тривиальные названия вполне оправданны. Поэтому мы должны ознакомиться с несколькими способами наименования соединений. Среди них наиболее важной является номенклатура IUPAC, и ее мы рассмотрим в первую очередь. Многие из правил, представленных в этом разделе, будут использоваться в книге, и вы можете руководствоваться ими в процессе дальнейшей работы.

НОМЕНКЛАТУРА IUPAC. Эту систему иногда называют *женевской*, поскольку Международный союз химии разработал первые правила в Женеве (Швейцария) в 1892 г. Краткое изложение принятых правил наименования алканов сводится к следующему:

1. Название алкана оканчивается на *-ан*.

2. В качестве основы выбирается наиболее длинная *неразветвленная* цепь атомов углерода; соединенные с ней алкильные группы рассматриваются как заместители. *По правилам IUPAC название основной цепи определяет наименование всей молекулы.* Для этого используют тривиальные названия алканов, приведенные в табл. 3-2, которые мы коротко рассмотрим ниже.

Например, показанное ниже соединение является производным пентана, поскольку самая длинная линейная или неразветвленная цепь состоит из пяти атомов углерода (выделены жирным шрифтом):

```
 (C) C—C
  |  |
C—C—C—(C)
```

заместители обведены кружками (показана только одна из возможных структур)

Если соединение содержит две или более неразветвленных цепей одинаковой длины, то в качестве основной выбирают ту, к которой присоединено большее число заместителей.

3. Атомы углерода основной цепи нумеруются последовательно с того ее конца, который дает имеющемуся заместителю наименьший номер. Если присутствуют несколько алкильных заместителей, то направление выбирают таким образом, чтобы сумма номеров заместителей была наименьшей. (Более точно: если возможны два названия, из них выбирают то, которое дает меньший номер заместителю, определяющему *первое* различие в наименованиях.)

```
            C   C
            |   |
C—C—C—C—C—C
6  5  4  3  2  1    правильная нумерация
(1 2  3  4  5  6)   (неправильная нумерация)
```

* Для полного ознакомления см. Nomenclature of Organic Compounds, J.H. Fletcher, O. C. Dermer and R. B. Fox, eds., Advances in Chemistry № 126, American Chemical Society, Washington, 1974.

Таблица 3-2

Алканы с неразветвленной цепью атомов углерода $CH_3(CH_2)_{n-2}CH_3$

Число атомов углерода в цепи n	Название	Т. кип., °С	Т. пл., °С
1	Метан	—162	—183
2	Этан	—89	—172
3	Пропан	—42	—188
4	*н*-Бутан	—0,5	—135
5	*н*-Пентан	36	—130
6	*н*-Гексан	69	—95
7	*н*-Гептан	98	—91
8	*н*-Октан	126	—57
9	*н*-Нонан	151	—54
10	*н*-Декан	174	—30
11	Ундекан [a]	196	—26
12	Додекан [a]	216	—10
20	Эйкозан [a]	343	37
30	Триконтан [a]	446	66

[a] Приставка *н*- редко используется для названий алканов, следующих за деканом, и, конечно, в ней нет необходимости в случае метана, этана и пропана. По номенклатуре IUPAC в названиях этих линейных углеводородов приставка *н*- опускается.

4. Названия алкильных заместителей, именуемых также *ответвлениями* или *боковыми цепями*, добавляют как приставку к названию основной цепи. Положение боковой цепи отмечают номером атома углерода основной цепи, к которому она присоединена. В том случае, если два заместителя находятся при одном и том же атоме углерода, номер ставится дважды. Эти номера предшествуют названиям боковых цепей, к которым они относятся, и отделяются от них дефисом. Для отделения последовательных номеров друг от друга используют запятые.

Несколько примеров помогут вам уяснить эти правила. Для того чтобы выделить углеродный скелет, атомы водорода в структурах опущены. Тем не менее помните, что каждый атом углерода должен иметь четыре связи и что любой атом углерода с меньшим числом связей нуждается в атомах водорода.

```
    C
    |
C — C — C
1   2   3
```
2-метилпропан

```
        C
        |
C — C — C — C
4   3
```
2-метилбутан

```
    C   C
    |   |
C — C — C — C
4   3   2   1
```
2,3-диметилбутан

```
 5 C       C
   |       |
 4 C — C — C — C
       3   2   1
```
2-метилпентан

```
9   8   7   6   5
C — C — C — C — C — C — C — C — C
                4 |
              C — C — C
                  |   2   1
               3C — C — C
                      |
                      C
```
2,4,4-триметил-5-бутилнонан (вернитесь к этому соединению после того, как вы прочтете правило 6)

5. Правила IUPAC разрешают использовать для некоторых боковых цепей тривиальные названия, приведенные в табл. 3-3. Использование этого

Таблица 3-3

Алкильные группы и простые алканы

Структура	Название группы	Тривиальное название соответствующего углеводорода [а]
H_3C-	Метил *	Метан *
CH_3CH_2-	Этил *	Этан *
$CH_3CH_2CH_2-$	*н*-Пропил [б]	Пропан *
$(CH_3)_2CH-$	Изопропил *	Пропан *
$CH_3CH_2CH_2CH_2-$	*н*-Бутил [б]	*н*-Бутан
$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-$	Изобутил *	Изобутан *
$CH_3-CH(CH_3)-CH_2CH_3$	*втор*-Бутил * [в]	*н*-Бутан
$CH_3-C(CH_3)_2-$	*трет*-Бутил * [г]	Изобутан *
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2-$	*н*-Пентил [б] (*н*-амил)	*н*-Пентан
$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-$	Изопентил * (изоамил)	Изопентан *
$CH_3-C(CH_3)_2-CH_2-$	Неопентил *	Неопентан *
$CH_3-CH_2-C(CH_3)_2-$	*трет*-Пентил * [г] (*трет*-амил)	Изопентан *

[а] Получается после добавления водорода к открытой связи. Названия, помеченные звездочкой, приняты IUPAC.
[б] Приставка *н*- должна быть опущена, когда название используется для обозначения боковой цепи по номенклатуре IUPAC.
[в] *втор* — вторичный.
[г] *трет* — третичный.

правила для обозначения соединения, показанного ниже, существенно упрощает его наименование:

```
1   2   3   4   5   6   7   8   9
C — C — C — C — C — C — C — C — C
    |           |
    C           C — C
                |
                C
                |
                C
```

2-метил-5-*втор*-бутилнонан

Иногда алкильная боковая цепь настолько сложна, что ее нельзя обозначить в рамках терминологии, приведенной в табл. 3-3. В этом случае цепь называют так, как если бы она была алканом, но на конце пишут *-ил*, а не *-ан*. *Атом углерода заместителя, связанный с основной цепью, нумеруется цифрой 1 и становится первым углеродным атомом цепи. Полное название замещающей группы заключают в скобки*, чтобы показать, какие цифры относятся к названию боковой цепи, а какие — к основной цепи.

```
1  2  3  4  5  6  7  8  9
C—C—C—C—C—C—C—C—C
   |        |
  (C)    (1)C—C
            |
         (2)C—C
            |
         (3)C
```

боковые цепи обведены кружком

2-метил-5-(1,2-диметилпропил)нонан

6. *В каком порядке следует перечислять заместители?* Существуют два возможных способа. Американское химическое общество предпочитает перечислять заместители в алфавитном порядке.

```
            C
            |
        C   C
        |   |
C—C—C—C—C—C—C
1  2  3  4  5  6  7
```

3-метил-4-этилгептан — *правильно*
4-этил-3-метилгептан — *неправильно*

Название соединения по номенклатуре IUPAC основано на длине основной цепи. Тем не менее алканы обычно классифицируют по **общему** *числу атомов углерода в молекуле.* Так, 3-метил-4-этилгептан рассматривают как один из изомерных *деканов*.

---

5. а) Назовите по номенклатуре IUPAC следующие соединения и определите, к какому типу углеводородов относится каждое из них (т. е. бутан, пентан и т. д.):

```
1) H3C—CH2
       |
   H3C—CH2

         H   CH3
         |   |
2) H3C—C — C—H
         |   |
       CH3 CH3

                H         CH3
                |         |
          H  H—C ——————— C—CH3
          |     |         |
3) CH3—C —————— C—H       H
          |     |
          H     |         H
                |         |
             H—C ——————— C—CH3
                |         |
                H         CH3

       CH3  CH3  H
       |    |    |
4) H3C—C —— C —— C—CH3
       |    |    |
       CH3  CH3  H

       CH3  CH3  H
       |    |    |
5) H3C—C —— C —— C—CH3
       |    |    |
       CH2  CH3  H
       |
       CH3
```

```
                      H
                      |
                 H3C—C—CH3
            H         |
            |         |
6)   H3C—C———C—CH3
            |         |
            |         H
     H3C—C—CH3
            |
            H
```

б) Укажите, какие из перечисленных соединений содержат этильные группы и какие — изопропильные.

НАЗВАНИЯ АЛКИЛГАЛОГЕНИДОВ. Многие органические соединения называют по системе IUPAC как производные алканов. Одним из примеров могут служить галогенпроизводные алканов, называемые *алкилгалогенидами*. Для того чтобы составить название алкилгалогенида, сначала называют алкан, производным которого он является, затем *присоединяют название галогена* и *называют номер атома углерода*, *к которому присоединен галоген*. Ниже приведено несколько примеров:

$BrCH_2CH_3$ — бромэтан (цифра 1 опускается, если положение заместителя очевидно)

$Br—CH_2CH_2CH_3$ — 1-бромпропан

```
CH3CHCH3
   |
   Br
```

2-бромпропан

```
          CH3                          CH3
          |                            |
Cl—CH2—C—CH2—CH3          H3C—C—CH2—CH3
          |                            |
          H                            Cl
```

1-хлор-2-метилбутан   2-хлор-2-метилбутан

Если алкан симметричный, его можно нумеровать с любого конца углеродной цепи. Примером алкана такого типа является 3,5-диметилгептан:

```
             CH3       CH3
             |         |
H3C—CH2—C—CH2—C—CH2—CH3
             |         |
             H         H
```

3,5-диметилгептан

Однако если такая молекула содержит галоген не у среднего атома углеродного скелета, то цепь нумеруют так, чтобы галоген получил возможно низший номер, например:

```
      H  CH3        CH3
      |  |          |
H3C—C—C—CH2—C—CH2—CH3
      |  |          |
      Cl H          H
```

2-хлор-3,5-диметилгептан — правильное название

(6-хлор-3,5-диметилгептан) — неправильное название

Если молекула содержит более одного атома галогена, то для указания их числа используются приставки *ди-*, *три-* и т. д. Номера атомов углерода, связанных с атомами галогена, также указываются. Если в молекуле содер-

жатся различные галогены, то их перечисляют в алфавитном порядке. Следующие примеры помогут вам в усвоении этих правил:

$$\begin{array}{c} Cl \\ | \\ CH_3-C-CH_3 \\ | \\ Cl \end{array}$$

2,2-дихлорпропан

$$Cl-CH_2-CH_2-CH_2-Cl$$

1,3-дихлорпропан

$$\begin{array}{c} Cl \\ | \\ Br-CH_2-CH-CH_3 \end{array}$$

1-бром-2-хлорпропан

$$\begin{array}{c} Cl \\ | \\ Cl-CH_2-CH_2-CH_2-CH-CH_2-Cl \end{array}$$

1,2,5-трихлорпентан

$$\begin{array}{c} Br \\ | \\ Cl-CH_2-CH-CH_3 \end{array}$$

2-бром-1-хлорпропан

ИНАЯ СИСТЕМАТИЧЕСКАЯ НОМЕНКЛАТУРА. Систематическую номенклатуру, отличающуюся от номенклатуры IUPAC, чаще всего используют для названий простых алканов. При тривиальном наименовании алканов исходят из общего числа атомов углерода в молекуле и используют названия, приведенные в табл. 3-3, вводя в тех случаях, когда это необходимо, дополнительные изменения. Названия неразветвленных цепей атомов углерода получают приставку *н*-(*нормальный*), а к названиям разветвленных цепей добавляют специальные приставки. Такой способ наименования мы уже использовали при рассмотрении изомеров бутана и пентана.

Некоторая сложность заключается в том, что тривиальные названия используют как для обозначения *алкильных групп*, так и для образования названий *алканов*. Несколько типичных примеров таких осложнений для новичков приведено ниже:

1. $\begin{array}{c} Cl \\ | \\ CH_3-C-CH_3 \\ | \\ H \end{array}$ является изопропилхлоридом, но $\begin{array}{c} H \\ | \\ CH_3-C-CH_3 \\ | \\ H \end{array}$ — это пропан, а не изопропан.

2. $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3-C-CH_3 \\ | \end{array}$ — это *трет*-бутильная группа, но $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3-C-CH_3 \\ | \\ H \end{array}$ представляет собой изобутан, так как цепь оканчивается на — $CH(CH_3)_2$.

3. $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3-C-CH_2-CH_3 \\ | \\ H \end{array}$ является изопентаном, но $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3-C-CH_2-CH_3 \\ | \\ Cl \end{array}$ —это *трет*-пентилхлорид.

Заметим, что галогенпроизводные алканов называются галогеналканами по номенклатуре IUPAC, а их тривиальное название — алкилгалогениды. Так, CH_3CH_2Cl называется хлорэтаном по номенклатуре IUPAC, но его тривиальное название — этилхлорид.

По-видимому, приведенные ниже примеры помогут вам лучше разобраться в системе IUPAC и тривиальной номенклатуре. В тех случаях, когда возможны оба способа наименования, несистематические названия даны в скобках.

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3-C-CH_3 \\ | \\ I \end{array}$$

2-иод-2-метилпропан (*трет*-бутилиодид)

$$Cl-CH_2CH_2CH_2CH_2-Cl$$

1,4-дихлорбутан (тетраметилендихлорид)

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3-C-CH_2-CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

2,2-диметилбутан (неогексан)

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3-C-CH_2CH_2-Br \\ | \\ H \end{array}$$

1-бром-3-метилбутан (изоамилбромид)

$$\begin{array}{c} \quad Br\ \ CH_3 \qquad\qquad\qquad\quad Cl\ \ CH_3 \\ \quad |\quad\ \ | \qquad\qquad\qquad\qquad |\quad\ \ | \\ CH_3-C-C-CH_2CH_2CH_2-C-C-CH_3 \\ \quad |\quad\ \ | \qquad\qquad\qquad\qquad |\quad\ \ | \\ \quad H\quad H \qquad\qquad\qquad\quad\ H\quad H \end{array}$$

2-бром-7-хлор-3,8-диметилнонан

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ CH_3-(CH_2)_4-C-(CH_2)_{10}-CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_3-C-H \\ | \\ CH_3-C-H \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

6-(2,3-диметилбутил)гептадекан

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ Br-CH_2-C-CH_2-Cl \\ | \\ H \end{array}$$

1-бром-3-хлор-2-метилпропан

3.5. ОКИСЛЕНИЕ АЛКАНОВ—ВВЕДЕНИЕ В ХИМИЧЕСКУЮ ЭНЕРГЕТИКУ

Углеводороды служат самым главным источником энергии, доступным человеку (если не считать энергии солнца, использование которой в практических целях — дело далекого будущего)*. Сжигание алканов дает тепло и свет, а также приводит в движение многие машины. Вот почему имеет смысл остановиться на количественной оценке этих реакций.

$$CH_4+2O_2 \rightarrow CO_2+2H_2O+\text{теплота}$$
$$2C_8H_{18}\quad 5O_2 \rightarrow 16CO_2+18H_2O+\text{теплота}$$

окисление метана и октана

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ. Теплотой образования (ΔH_f) соединения называется изменение энтальпии, которое происходит при образовании 1 моля этого соединения из его составляющих. Иными словами, это разница между энтальпией вещества и суммой энтальпий элементов, из которых оно состоит. Таким образом, теплота образования этана C_2H_6 будет равна

$$\Delta H_f\ \text{этана} = H\ \text{этана} - (2H\ \text{углерода} + 3H\ \text{водорода}),$$

т. е. молярная теплота образования этана = энтальпия 1 моля этана — —(энтальпия 2 г-атомов углерода+энтальпия 3 молей газообразного водорода).

* В настоящее время в качестве эффективного и экологически безопасного источника энергии все большее значение приобретает атомная энергетика.— *Прим. ред.*

Для удобства считают, что элементы находятся в своем стандартном состоянии, т. е. в устойчивой форме при комнатной температуре и атмосферном давлении. Поскольку для элементов в стандартном состоянии считают энтальпию равной нулю, *теплосодержание соединения равно теплоте его образования.* Взаимосвязь между теплотой образования и изменением энтальпии показана в виде диаграммы на рис. 3-5, а величины теплот образования некоторых соединений приведены в табл. 3-4.

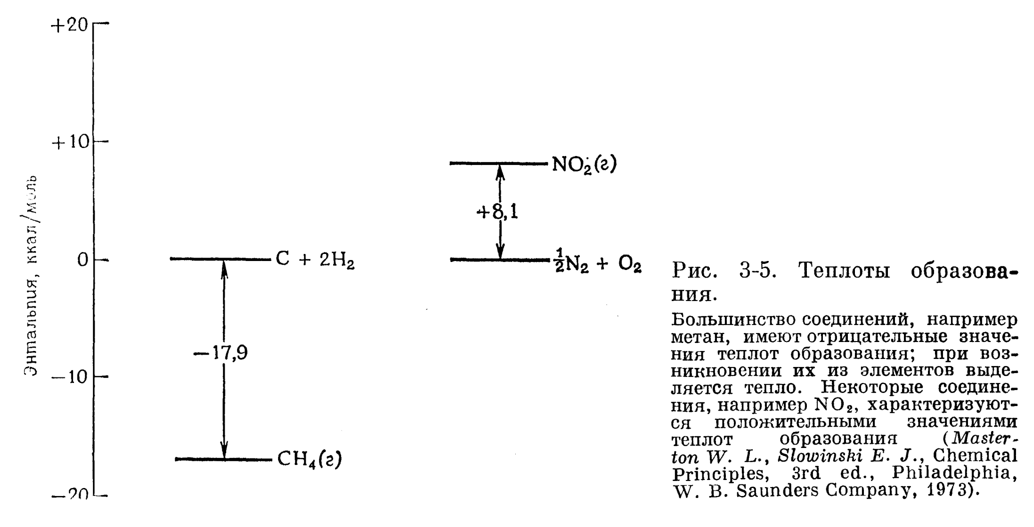


Рис. 3-5. Теплоты образования.

Большинство соединений, например метан, имеют отрицательные значения теплот образования; при возникновении их из элементов выделяется тепло. Некоторые соединения, например NO_2, характеризуются положительными значениями теплот образования (*Masterton W. L., Slowinski E. J.*, Chemical Principles, 3rd ed., Philadelphia, W. B. Saunders Company, 1973).

Таблица 3-4

Теплоты образования [а]

Соединение	Теплота образования [б], ккал/моль
CH_4 (г)	—17,9
CCl_4 (ж)	—33,3
$CHCl_3$ (ж)	—31,5
CH_3OH (ж)	—57,0
CO (г)	—26,4
CO_2 (г)	—94,0
C_2H_2 (г)	+54,2
C_2H_4 (г)	+12,5
C_2H_6 (г)	—20,2
C_3H_8 (г)	—24,8
н-C_4H_{10} (г)	—29,8
н-C_5H_{12} (ж)	—41,4
H_2O (г)	—57,8
H_2O (ж)	—68,3
H_2O_2 (ж)	—44,8

[а] Обширный материал по теплоте образования (ΔH_f), энтропии образования (S^0) и свободной энергии образования (ΔG_f) углеводородов содержится в Handbook of Chemistry and Physics, The Chemical Rubber Company, Cleveland, Ohio.

[б] При 25° С и 1 атм.

ТЕПЛОТА РЕАКЦИИ. Для процессов, протекающих при постоянном давлении (сюда относится большинство реакций, проводимых в лаборатории), **теплота реакции** равна изменению энтальпии (ΔH) в ходе реакции. В свою очередь изменение энтальпии, сопровождающее реакцию, равно теплоте образования продуктов минус теплота образования исходных веществ. Реакция, характеризующаяся отрицательной величиной ΔH, приводит к выделению тепла и называется **экзотермической**. Реакция с положительной величиной ΔH сопровождается поглощением тепла и называется **эндотермической**. Приведенное ниже уравнение отражает взаимосвязь изменения энтальпии в процессе реакции (ΔH) и теплот образования а) всех продуктов реакции ($\sum \Delta H_f$ продуктов) и б) всех исходных веществ ($\sum \Delta H_f$ исходных веществ):

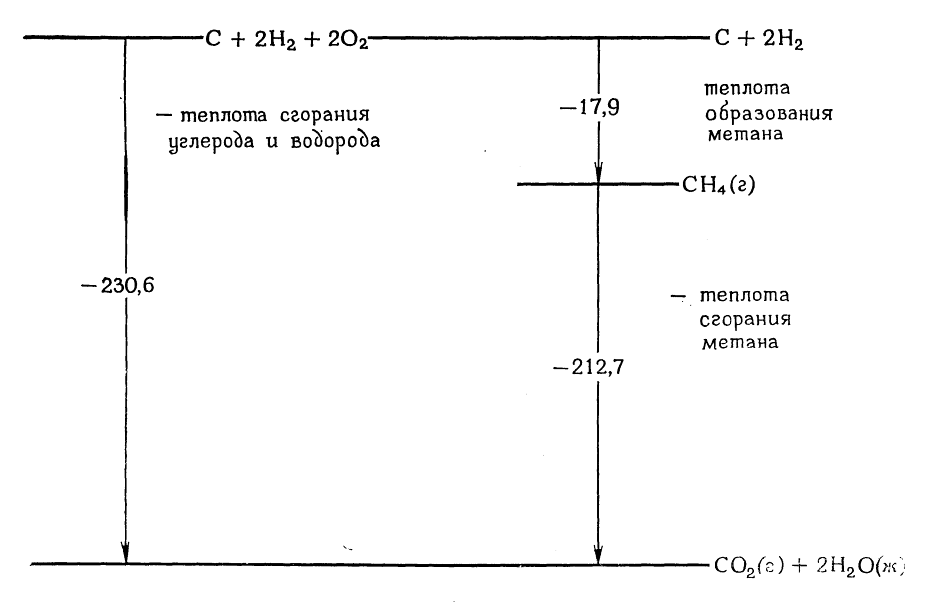


Рис. 3-6. Зависимость между теплотами образования и сгорания метана.

Теплота образования метана (—17,9 ккал/моль) плюс теплота сгорания метана с обратным знаком (—212,7 ккал/моль) дают величину, обратную по знаку теплоте сгорания 1 г-атома углерода и 2 молей водорода (—230,6 ккал/моль). Если известны две из этих величин, можно определить третью.

$$\Delta H = \sum \Delta H_f \text{ продуктов} - \sum \Delta H_f \text{ исходных веществ}$$

Например, мы хотим рассчитать значение ΔH для гипотетической реакции хлора с фтористым водородом, приводящей к образованию хлористого водорода и фтора. Для этого достаточно вычесть теплоту образования фтористого водорода (—64,2 ккал/моль) из теплоты образования хлористого водорода (—22,1 ккал/моль). Теплота образования как хлора, так и фтора по определению равна нулю и поэтому не учитывается при расчете.

$$Cl_2 + 2HF \rightarrow 2HCl + F_2$$

$$\Delta H = 2\Delta H_f HCl + \Delta H_f F_2 - 2\Delta H_f HF - \Delta H_f Cl_2$$

$$\Delta H = 2\Delta H_f HCl + 0 - (2\Delta H_f HF + 0)$$

$$\Delta H = 2\,(-22{,}1 \text{ ккал}) - 2\,(-64{,}2 \text{ ккал}) = +84{,}2 \textbf{ ккал}$$

Итак, мы определили, что реакция является эндотермической, т. е. идет с поглощением тепла. Теперь мы можем переписать уравнение следующим образом:

$$Cl_2 + 2HF \rightarrow 2HCl + F_2 - 84{,}2 \text{ ккал}$$

ТЕПЛОТА СГОРАНИЯ. Теплотой сгорания углеводорода называется *количество тепла, которое освобождается при превращении 1 моля вещества в диоксид углерода и воду*. Поскольку любое сгорание является экзотермическим процессом, теплота сгорания будет обратна изменению энтальпии (ΔH), сопровождающей сгорание. Таким образом, теплоты сгорания окажутся положительными величинами *. Для иллюстрации этого положения на рис. 3-6 представлена взаимосвязь между теплотами сгорания углерода, водорода и метана и теплотой образования метана.

Чтобы рассчитать теплоту сгорания метана, нужно в уравнение реакции сгорания метана подставить теплоты образования (табл. 3-4) различных реагентов.

$$CH_4(г) + 2O_2(г) \rightarrow CO_2(г) + 2H_2O(ж) \quad \text{исходное уравнение}$$

$$-17{,}9 \quad -2(0) \rightarrow -94{,}0 + 2(-68{,}3) \quad \text{теплоты образования}$$

Для этой реакции $\Delta H = (-94{,}0 - 2(68{,}3) - (-17{,}9 + 0) = -212{,}7$ ккал/моль. Теплота сгорания $-\Delta H$ или $+212{,}7$ ккал/моль.

$$CH_4(г) + 2O_2(г) \rightarrow CO_2(г) + 2H_2O(ж) + 212{,}7 \text{ ккал полное уравнение}$$

Теплоты сгорания некоторых соединений приведены в табл. 3-5.

Таблица 3-5

Теплоты сгорания [a]

Формула	Название	Теплота сгорания при 25° С, ккал/моль
CH_4 (г)	Метан	212,7
C_2H_6 (г)	Этан	372,8
C_2H_4 (г)	Этилен	337,2
C_2H_2 (г)	Ацетилен	310,6
C_3H_8 (г)	Пропан	530,6
CH_3OH (ж)	Метанол	173,6
CH_3CH_2OH (ж)	Этанол	326,7
$C_6H_{12}O_6$ (т)	Глюкоза, виноградный сахар (содержится в крови)	673
$C_{12}H_2O_{11}$ (т)	Сахароза, обычный сахар	1349

[a] В соответствии с условием, описанным в тексте, эта величина положительна. В других источниках могут быть приведены отрицательные значения.

Задача. Приведенная ниже реакция является важной стадией в процессе сгорания природного газа. Рассчитайте ΔH процесса.

$$CH_4(г) + \cdot OH(г) \rightarrow \cdot CH_3(г) + H_2O(г)$$

Решение. Для расчета ΔH реакции мы не можем использовать данные табл. 3-4, так как в ней не приведены величины для $\cdot$ OH и $\cdot CH_3$. Тем не менее если рассмотреть реакцию с точки зрения образования и разрыва связи, она сводится к разрыву связи С—Н в исходном веществе и образованию связи О—Н в продукте. Величину ΔH можно *вычислить* из теплот образования этих связей, т. е. из их прочности (табл. 2-3).

$$\Delta H \approx \Delta H_f\text{O—H} - \Delta H_f\text{C—H}$$

$$\Delta H = -110 \text{ ккал} - (-99 \text{ ккал}) = -11 \text{ ккал}$$

6. Рассчитайте константу равновесия для окисления метана в диоксид углерода и воду. Примите, что $\Delta G = \Delta H$ и $T = 25°C$. (Помните: $\Delta G = -RT\ln K_{равн}$).

* Если приводятся отрицательные величины теплот сгорания (например, —320 ккал/моль), то, по-видимому, даются значения ΔH, а не $-\Delta H$.

3.6. РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ПРОФИЛИ

Для того чтобы две частицы прореагировали, они должны сначала столкнуться, причем *кинетическая энергия*, которую они имели до столкновения, *превратится после столкновения в потенциальную энергию.* Следовательно, сталкивающиеся частицы, которые вступают в реакцию, должны иметь определенный минимум кинетической энергии.

Скорость движения молекулы прямо пропорциональна ее кинетической энергии. Чем быстрее движется молекула, тем выше ее кинетическая энергия.

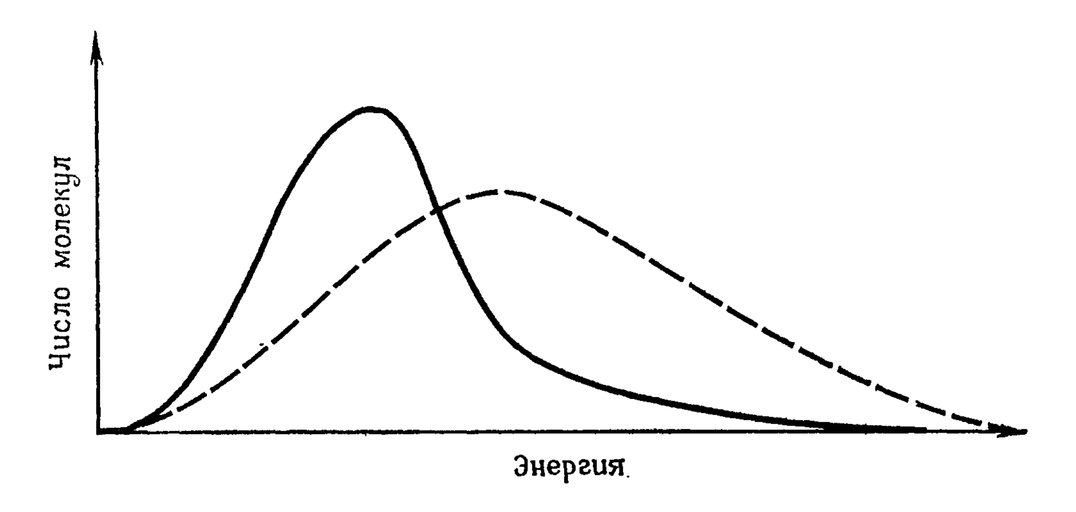


Рис. 3-7. Распределение молекул как функция их кинетической энергии.

Пунктирной линией показано распределение при повышенной температуре. При возрастании температуры средняя кинетическая энергия увеличивается. Ввиду сдвига кривой вправо при возрастании температуры следует ожидать, что повышение температуры реакции будет увеличивать скорость реакции.

Однако не все молекулы при какой-то данной температуре движутся с одинаковой скоростью. Отсюда следует, что при каждой данной температуре должно существовать свое распределение кинетических энергий. Кривая распределения молекул по их кинетической энергии при заданной температуре представлена на рис. 3-7.

Поскольку при любой температуре существует распределение по молекулярным скоростям, необходимой кинетической энергией обладает только часть сталкивающихся молекул. Те молекулы, кинетическая энергия которых слишком мала, просто отталкиваются друг от друга. *Минимальное количество энергии, необходимое для прохождения реакции, называется* **энергией активации**. Ее величина различна в каждой конкретной реакции. Энергию активации часто обозначают $E_{акт}$.

Рассмотрим три кривые на рис. 3-8. Обратите внимание на то, что каждая пара энергетических минимумов (основные состояния 1 и 2) разделяется энергетическим максимумом (переходным состоянием). Группировки атомов, соответствующие основным состояниям 1 и 2 и переходному состоянию, называются соответственно «исходным веществом», «продуктом реакции» и «активированным комплексом». *Названия «переходное состояние» и «активированный комплекс» часто используют как взаимозаменяемые, хотя переходное состояние — это участок энергетического профиля, в то время как активированный комплекс — это группировка атомов, находящаяся в переходном состоянии.* Энергией активации прямой реакции называется энергия, требующаяся для продвижения от основного состояния 1 к переходному состоянию. (Энергией активации обратной реакции называется энергия, необходимая для продвижения от основного состояния 2 к тому же переходному состоянию.)

Хотя энергетические профили на рис. 3-8 не соответствуют какой-либо конкретной реакции, они показывают, что активированный комплекс напо-

минает то вещество в основном состоянии, которое ближе всего к нему по энергии. Например, чем более экзотермической становится реакция, тем больше переходное состояние будет похоже на исходное вещество. Как видно из рис. 3-8, энергия активации при эндотермической реакции должна быть равна разности энергий двух основных состояний или даже быть больше нее.

Энергетический профиль описывает систему в равновесии, для которой $K_{равн}$ определяется (см. разд. 3.3) из уравнения $\Delta G = -RT \ln K_{равн}$. Поскольку ΔH часто используется для приближенного определения ΔG,

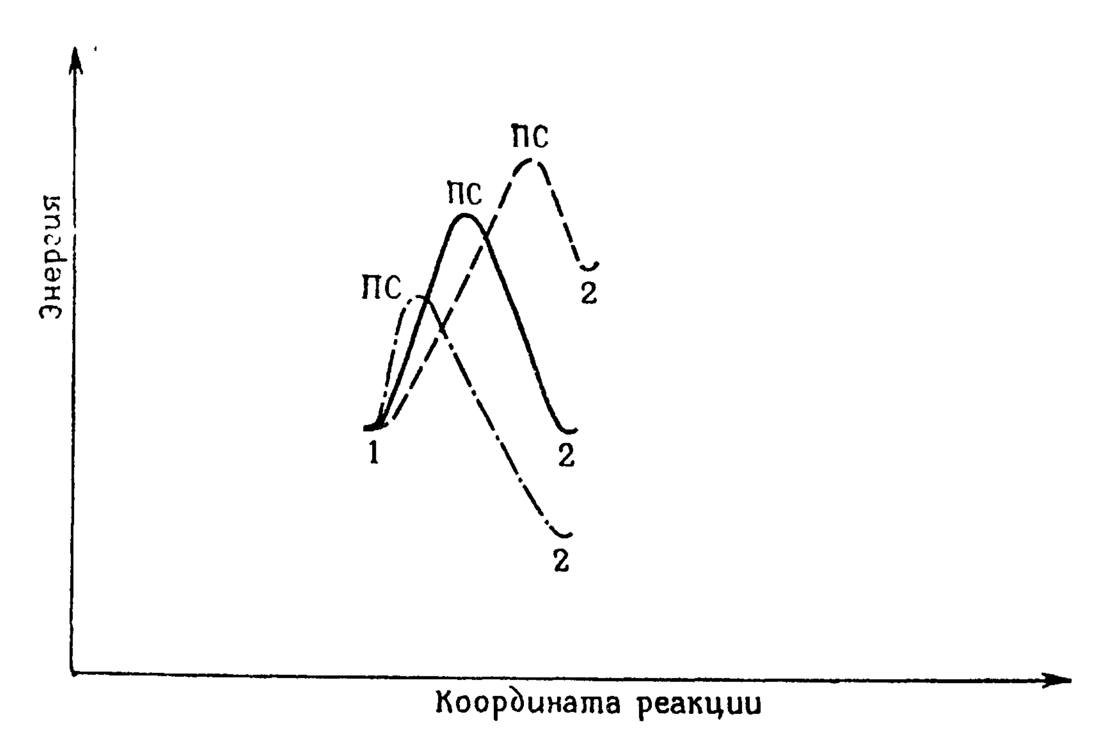


Рис. 3-8. Характерные энергетические профили.

—— $\Delta H = 0$; - - - эндотермический процесс (ΔH положительна); —·—·— экзотермический процесс (ΔH отрицательна); ПС — переходное состояние. В эндотермической реакции переходное состояние находится на кривой ближе к продукту реакции (2), чем к исходным соединениям (1). В эндотермическом процессе энергия активации (переход от 1 к ПС) должна быть больше разности энергий между исходным веществом (1) и продуктом реакции (2). Предполагается, что $\Delta S = 0$ для всех трех реакций.

то о величине $K_{равн}$ можно судить по ΔH только *приближенно*. Советуем запомнить, что $K_{равн} > 1$, если ΔH более отрицательно, чем —15 ккал, и $K_{равн} < 1$, если ΔH более положительно, чем + 15 ккал.

Очевидно, что именно энергия активации контролирует спонтанность реакции. Реакции могут быть чрезвычайно экзотермичными (например, окисление метана), но не спонтанными. Реакции, которые идут спонтанно (т. е. начинаются без затраты энергии), в действительности черпают свою энергию активации из столкновений, происходящих при комнатной температуре.

3.7. ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ АЛКАНОВ

Алканы служат важным исходным материалом для промышленного синтеза алкилгалогенидов. *Галогенирование алканов наряду с их окислением является наиболее существенной реакцией алканов*, которая приводит к самым разнообразным соединениям, используемым в качестве растворителей, анестезирующих средств, инсектицидов и бактерицидных препаратов. Поэтому синтезы алкилгалогенидов из алканов мы рассмотрим подробно.

Общая схема реакции:

$R—H + X_2 \rightarrow R—X + HX$ **галогенирование алкана** (общепринято обозначать галоген как X)

Пример:

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3+Cl_2 \rightarrow CH_3-\underset{|}{\overset{Cl}{C}}H-CH_2-CH_3+HCl$$ **хлорирование бутана**

бутан — 2-хлорбутан (алкилгалогенид)

РЕАКЦИЯ ХЛОРИРОВАНИЯ МЕТАНА. Если смешать хлор и метан в колбе при комнатной температуре и в темноте, реакция не идет. Тем не менее при определенных условиях хлор реагирует с метаном, и это взаимодействие имеет свои особенности:

1. Реакция не идет в темноте при низких температурах.

2. Реакция индуцируется ультрафиолетовым светом или нагреванием (например, 400°C).

3. Если реакция начинается, то она протекает очень быстро, даже со взрывом.

4. При поглощении каждого кванта световой энергии (фотона) в результате реакций, индуцированных светом, образуется большое число молекул продукта.

5. Реакция дает большое разнообразие продуктов, включая HCl, CH_3Cl (хлорметан, метилхлорид), CH_2Cl_2 (дихлорметан, метиленхлорид), $CHCl_3$ (трихлорметан, хлороформ), CCl_4 (тетрахлорметан, тетрахлорид углерода) и этан. Остальные продукты образуются в меньших количествах.

$$CH_4+Cl_2 \xrightarrow[\text{свет}]{\text{нагревание или}} CH_3Cl+CH_2Cl_2+CHCl_3+CCl_4+C_2H_6+\text{другие продукты}$$

6. Реакция экзотермична.

КАК МЫ МОЖЕМ ОБЪЯСНИТЬ ЭТИ НАБЛЮДЕНИЯ? ПОСТУЛИРОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ ХЛОРИРОВАНИЯ МЕТАНА. На основании приведенных выше фактов мы можем предложить механизм этой реакции. *Под* **механизмом** *подразумевается*, насколько это возможно, *подробное описание процессов, в результате которых реагенты превращаются в продукты.* По мере того как расширяются наши познания, механизм, считавшийся некогда общепризнанным, может стать лишь частью механизма, а порой его приходится и полностью отвергнуть.

Два возможных способа изображения механизма хлорирования метана показаны на рис. 3-9 и 3-10. На рис. 3-9 изображены четыре последовательные стадии, объясняющие все известные факты.

Суммарный процесс:

$$CH_4+Cl_2 \rightarrow CH_3Cl+HCl$$

Отдельные стадии:

Стадия	Реакция	Название стадии реакции
А	$Cl_2 \rightarrow 2Cl\cdot$ (атом хлора)	**инициирование цепи**
Б	$\cdot Cl+CH_4 \rightarrow HCl+\cdot CH_3$ (метильный радикал)	**рост цепи**
В	$\cdot CH_3+Cl_2 \rightarrow CH_3Cl+Cl\cdot$	**рост цепи**
Г	$2Cl\cdot \rightarrow Cl_2$	**обрыв цепи**

Рис. 3-9. Один из способов изображения механизма хлорирования метана. Процесс состоит из четырех стадий.

Мы видим, что на первой стадии — *стадии инициирования* молекула хлора распадается на два атома хлора. Далее, на второй стадии атом хлора атакует молекулу метана и образуется метильный радикал ($\cdot CH_3$) и хлори-

стый водород. На третьей стадии метильный радикал реагирует с молекулой хлора и образуется хлористый метил (метилхлорид) и атом хлора. Реакция заканчивается, когда два атома хлора вновь соединяются в молекулу (обрыв цепи).

Для лучшего понимания следует подробно остановиться на стадиях **Б** и **В**. На стадии Б используется атом хлора, и возникает новый — метильный — радикал, который далее потребуется на стадии **В**. Как только этот метильный радикал прореагировал на стадии **В**, возникает тотчас новый атом хлора, который далее обеспечит начало стадии Б. И так этот процесс будет повторяться до тех пор, пока не израсходуются весь хлор и метан. Такие повторяющиеся циклы из двух одностадийных реакций называются ростом цепи.

Реакции, при которых стадия инициирования приводит к двум или более самоподдерживающимся реакциям (рост цепи), заканчивающимся

Стадия	*Уравнение*
А	$:\ddot{Cl}-\ddot{Cl}: \longrightarrow 2:\ddot{Cl}\cdot$ (*также пишется как* Cl·)
Б	$Cl\cdot\ H-CH_3 \longrightarrow Cl-H + \cdot CH_3$
В	$H_3C\cdot\ :\ddot{Cl}-\ddot{Cl}: \longrightarrow CH_3-Cl + Cl\cdot$
Г	$:\ddot{Cl}\cdot\ \cdot\ddot{Cl}: \longrightarrow :\ddot{Cl}-\ddot{Cl}:$

Рис. 3-10. Более детальное рассмотрение четырех стадий процесса хлорирования метана. Изогнутые стрелки указывают направление движения неспаренного электрона.

обрывом цепи, называются **цепными**. Приведенная выше последовательность стадий идет с образованием радикалов и поэтому носит название *радикальной цепной реакции* или свободнорадикальной цепной реакции.

Знание последовательности реакций, необходимых для превращения исходного вещества в требуемый продукт, весьма важно для точного описания всей реакции в целом. Но при этом мы еще задаемся вопросом, как происходит *каждая отдельная* стадия. Существует несколько наглядных способов для описания каждой отдельной стадии. Наиболее применимый способ — это подсчет электронов. Для описания движения *электронов* при этом способе используются кривые стрелки, при этом становится наглядным превращение одних частиц в другие. Этот подход представлен на рис. 3-10.

Кривые стрелки на рис. 3-10 показывают движение электронов, а не *атомов. Конец стрелки приходится на тот электрон, который движется. Острие стрелки показывает, куда электрон движется. Целый ряд механизмов лучше всего объясняется движением одного электрона в какой-то момент. Для обозначения одного движущегося электрона (в данный момент) используют стрелки с одним острием («рыболовный крючок»*⇀). Стрелки такого типа как раз и изображены на рис. 3-10.

---

7. Объясните, почему ультрафиолетовый свет вызывает гомолитическое расщепление газообразного Cl_2 с образованием двух атомов хлора, а не гетеролитическое расщепление с образованием $Cl^{\oplus}$ и $Cl^{\ominus}$?

МЕХАНИЗМ ОБЪЯСНЯЕТ ФАКТЫ. Обычно принятый механизм должен объяснять все, что известно о реакции. Рассмотрим, как предложенный выше механизм объясняет некоторые аспекты реакции хлорирования метана.

Почему реакция не идет в темноте или при низкой температуре? На стадии А (рис. 3-9) происходит расщепление связи Cl—Cl. Этот процесс идет с поглощением энергии $\Delta H = 58$ ккал/моль (табл. 2-3). Как темнота, так и низкая температура препятствуют поступлению энергии в систему. В отсутствие энергии стадия А не происходит, и этот четырехстадийный процесс не может начаться.

Почему один фотон образует так много молекул продукта? Ответ на этот вопрос вытекает из определения цепных реакций. Инициированная реакция циклически повторяется (Б → В → Б → В → ...) и дает много молекул продукта, вовлекая в процесс все новые молекулы CH_4 и Cl_2. Число подобных циклов, протекающих до стадии обрыва, определяет *длину цепи* всей реакции. Длина цепи зависит от конкретных экспериментальных условий и в рассматриваемой нами реакции может достигать 10^4.

Как эта реакция дает дихлорметан (CH_2Cl_2), хлороформ ($CHCl_3$) и тетрахлорид углерода (CCl_4)? Метилхлорид накапливается в процессе реакции и может заменять CH_4 на стадии Б в исходной последовательности; в результате появляются две новые стадии роста цепи (Б′ и В′):

$$\text{Б}' \quad \cdot Cl + CH_3Cl \rightarrow HCl + \cdot CH_2Cl$$
$$\text{В}' \quad \cdot CH_2Cl + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl_2 + \cdot Cl$$

Эта последовательность стадий позволяет получить дихлорметан. Аналогичные реакции с использованием в качестве реагентов CH_2Cl_2 и $CHCl_3$ дают в конечном итоге тетрахлорид углерода. (Напишите стадии роста цепи для этих реакций.)

Как образуется этан? Образование этана объясняется тем, что на стадии Б получается метильный радикал. По мере уменьшения концентрации Cl_2 возрастает вероятность столкновения высокореакционноспособного метильного радикала с другим метильным радикалом. В результате таких столкновений, приводящих к рекомбинации радикалов и, следовательно, к обрыву цепи, образуется этан.

метильные радикалы → этан

обрыв цепи вследствие образования этана

Как можно объяснить экзотермичность реакции? С этой целью рассмотрим термохимию стадий реакции от А до Г, поскольку они входят в сбалансированное уравнение реакции.

Стадия А	$Cl_2 \rightarrow 2Cl\cdot$	$\Delta H = +58$ ккал/моль
Стадия Б	$\cdot Cl + H_3C{-}H \rightarrow H{-}Cl + \cdot CH_3$	$\Delta H = -1$ ккал/моль
Стадия В	$\cdot CH_3 + Cl{-}Cl \rightarrow H_3C{-}Cl + \cdot Cl$	$\Delta H = -23$ ккал/моль
Стадия Г	$2Cl\cdot \rightarrow Cl_2$	$\Delta H = -58$ ккал/моль

Стадия А. Для разрыва связи Cl — Cl в молекуле хлора требуется энергия. Из данных табл. 2-3 видно, что эта энергия равна 58 ккал/моль. Стадия А эндотермична, так как энергия поглощается. Для стадии А ΔH равно +58 ккал/моль.

Стадия Б. На этой стадии должна разорваться связь С—Н в метане. Согласно данным табл. 2-3, для этого требуется 102 ккал/моль. На стадии Б образуется также новая связь H—Cl, при этом выделяется энергия 103 ккал/моль (табл. 2-3). Так как на этой стадии выделяется энергии

больше, чем поглощается, то в целом стадия Б экзотермична ($\Delta H =$ $= -1$ ккал/моль).

Стадия В. На стадии **В** должно быть затрачено 58 ккал/моль для разрыва связи Cl—Cl. Однако тут же возникает связь C—Cl (в метилхлориде) и при этом освобождается 81 ккал/моль (табл. 2-3). Поскольку энергии освобождается больше, чем расходуется, в конечном счете стадия экзотермична и $\Delta H = -23$ ккал/моль.

Стадия Г. При соединении двух атомов хлора в единую молекулу выделяется энергия в количестве, равном энергии разрыва связи Cl—Cl на стадии А. Стадия Г экзотермична, $\Delta H = -58$ ккал/моль.

Если сложить соответствующие величины ΔH для всех четырех стадий, суммарное значение ΔH для образования метилхлорида (либо для исчезновения метана или хлора) будет равно -24 ккал/моль.

МЕТИЛЬНЫЙ РАДИКАЛ. Метильный радикал $H_3C\cdot$ играет решающую роль при галогенировании метана. Он представляет собой почти плоское и очень реакционноспособное соединение. Атом углерода в метильном радикале находится в состоянии sp^2-гибридизации, а неспаренный электрон локализован на негибридизованной p-орбитали. Будучи соединением с недостроенным внешним октетом электронов, метильный радикал обычно вступает в те реакции, в результате которых он получает восемь внешних электронов. Эту тенденцию метильный радикал проявляет при свободнорадикальном хлорировании, отбирая атом хлора* у молекулы хлора.

1s ↑↓; H 2sp² ↑↓; H 2sp² ↑↓; H 2sp² ↑↓; 2p ↑ — метильный радикал

$H_3C\cdot$ + :Cl:Cl: ⟶ H_3C–Cl: + :Cl:

метильный радикал + молекула хлора ⟶ метилхлорид + атом хлора — метильный радикал отрывает атом хлора

КАК ПРОВЕРИТЬ ПРЕДЛОЖЕННЫЙ МЕХАНИЗМ? В некоторой степени он уже проверен, так как объясняет все перечисленные выше факты. Тем не менее *химики обычно подвергают сомнению предложенный механизм* либо потому, что они хотят доказать его, либо стремясь опровергнуть его в пользу другого механизма.

1. **Влияние молекулярного кислорода на реакцию.** Кислород замедляет многие радикальные реакции, потому что он взаимодействует с радикалом, образуя менее реакционноспособный *пероксидный радикал*. В связи с этим кислород называют *ингибитором радикальных процессов*.

R·	+	O_2	→	R—Ö—Ö·
алкильный радикал		молекулярный кислород		алкильный пероксидный радикал

* В оригинале — радикал хлора. Однако термин «радикал» следует относить к группе атомов с неспаренным электроном, а для элементов использовать обычное название «атом».— *Прим. ред.*

(Чтобы лучше понять тенденцию кислорода к взаимодействию с радикалами, вернитесь к рис. 2-13, на котором изображены молекулярные орбитали O_2.) Если хлорировать метан в сосуде, содержащем небольшое количество кислорода, реакция не начнется до тех пор, пока не исчезнет весь кислород. Время, которое проходит до начала образования продукта, называется *индукционным периодом*. По-видимому, в течение индукционного периода метильные радикалы хотя и образуются, но *связываются* с O_2, в результате чего цепь обрывается.

2. **Влияние тетраэтилсвинца на реакцию.** Между атомом углерода и некоторыми металлами могут возникать ковалентные связи. Примером может служить *металлоорганическое соединение* тетраэтилсвинец $Pb(C_2H_5)_4$. При нагревании примерно до 150°C он разлагается на металлический свинец и этильные радикалы. Если добавить к смеси хлора и метана незначительное количество (около 0,1%) тетраэтилсвинца, температура, необходимая для инициирования реакции, понижается с 400 до 150°C. Это наблюдение подтверждает предложенный механизм: этильные радикалы, реагируя с молекулярным хлором, дают атомы хлора, образующиеся в общем случае на стадии инициирования А (рис. 3-9). Таким образом, тетраэтилсвинец является *инициатором радикалов*, т. е. соединением, образующим радикалы в мягких условиях.

$$H_5C_2-Pb(C_2H_5)_2-C_2H_5 \xrightarrow{\text{нагревание}} Pb + 4C_2H_5\cdot$$

$$CH_3CH_2\cdot + Cl_2 \rightarrow CH_3CH_2-Cl + Cl\cdot$$ **альтернативная стадия инициирования**

---

8. В качестве инициатора свободных радикалов широко используется азо-*бис*-изобутиронитрил (АИБН). Что представляют собой продукты его разложения в инертном растворителе?

$$H_3C-C(CN)(CH_3)-\ddot{N}=\ddot{N}-C(CN)(CH_3)-CH_3$$

АИБН

РЕАКЦИИ ДРУГИХ ГАЛОГЕНОВ С МЕТАНОМ. Легкость взаимодействия галогенов с метаном (а следовательно, и скорость реакции) убывает в следующем ряду: $F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$. Как видно из данных табл. 3-6, относительные скорости реакций согласуются с суммарными значениями

Таблица 3-6

Изменения энтальпии (ΔH) при галогенировании метана

Стадия	Реакция	ΔH, ккал/моль			
		F	Cl	Br	I
Инициирование	$X_2 \rightarrow 2X\cdot$	+37	+58	+46	+36
Рост цепи	$X\cdot + CH_4 \rightarrow \cdot CH_3 + H-X$	−33	−1	+15	+31
	$\cdot CH_3 + X_2 \rightarrow CH_3X + X\cdot$	−71	−23	−21	−17
Обрыв цепи	$2X\cdot \rightarrow X_2$	−37	−58	−46	−36
		−104	−24	−6	+14 — $\Delta H_{сум}$

(Значения для I объединены фигурной скобкой: $= \Delta H$)

ΔH всего процесса данного галогенирования в целом. Однако этого соответствия не следует ожидать на каждой отдельной стадии галогенирования.

Так, например, стадия инициирования при *фторировании* метана весьма эндотермична и, следовательно, должна иметь очень высокую энергию активации (см. кривую Б на рис. 3-8). Если вы больше ничего не знаете об этом процессе, то может показаться, что высокая энергия активации будет препятствовать взаимодействию фтора с метаном. Однако если даже небольшая часть молекул фтора диссоциировала на атомы фтора, то уже может начаться рост цепи. Обе стадии роста цепи при фторировании имеют очень низкие энергии активации, а следовательно, они протекают очень легко и при этом выделяется большое количество тепла ($\Delta H =$ $= -102$ ккал/моль). Это тепло в свою очередь обеспечит дальнейшую диссоциацию молекул фтора на атомы, инициируя новые цепные реакции. Таким образом, легкость фторирования метана объясняется двумя факторами: низкой энергией активации стадий роста цепи и большой отрицательной величиной ΔH роста цепи.

В силу указанных причин прямое фторирование углеводородов обычно не применяется, а используется менее реакционноспособный фторирующий агент типа фторида кобальта (III) (CoF_3). Фторид кобальта (III) получают реакцией фторида кобальта (II) (CoF_2) с F_2. После удаления избытка F_2 через слой CoF_3 пропускают метан. При этом метан фторируется, а CoF_3 восстанавливается до CoF_2. Пропуская F_2 через CoF_2, можно многократно регенерировать CoF_3.

$$2CoF_2 + F_2 \rightarrow 2CoF_3$$

$$CH_4 + 8CoF_3 \rightarrow CF_4 + 8CoF_2 + 4HF$$

Бромирование метана на стадии инициирования характеризуется величиной ΔH, находящейся между ΔH для фторирования и ΔH для хлорирования. Определяющей стадией этого четырехстадийного процесса является первая стадия роста цепи ($\Delta H = +15$ ккал/моль). Как и следует ожидать (кривая **В** на рис. 3-8), $E_{акт}$ для этого процесса высока (18 ккал/моль). Следовательно, только атом брома с высокой энергией сможет преодолеть этот барьер и прореагировать с молекулой метана. При умеренных температурах бромирование метана протекает медленно, поскольку в этих условиях невелико число атомов брома с высокой энергией. Бром менее реакционноспособен по отношению к метану, чем хлор, хотя все же процесс бромирования в целом несколько экзотермичен.

Энергетические профили для стадий роста цепи при хлорировании и бромировании даны на рис. 3-11.

Иодирование метана протекает очень медленно, поэтому реакцию считают практически неосуществимой. Это может вызвать удивление, поскольку стадия инициирования протекает легко ($\Delta H = +36$ ккал/моль). Первая стадия роста цепи эндотермична ($\Delta H = +31$ ккал/моль) и имеет $E_{акт} =$ $= 34$ ккал/моль, именно эта стадия и обусловливает трудности протекания процесса. Даже при 300°С доля атомов иода с необходимой энергией настолько ничтожна, что уже на первой стадии тормозится весь ход процесса.

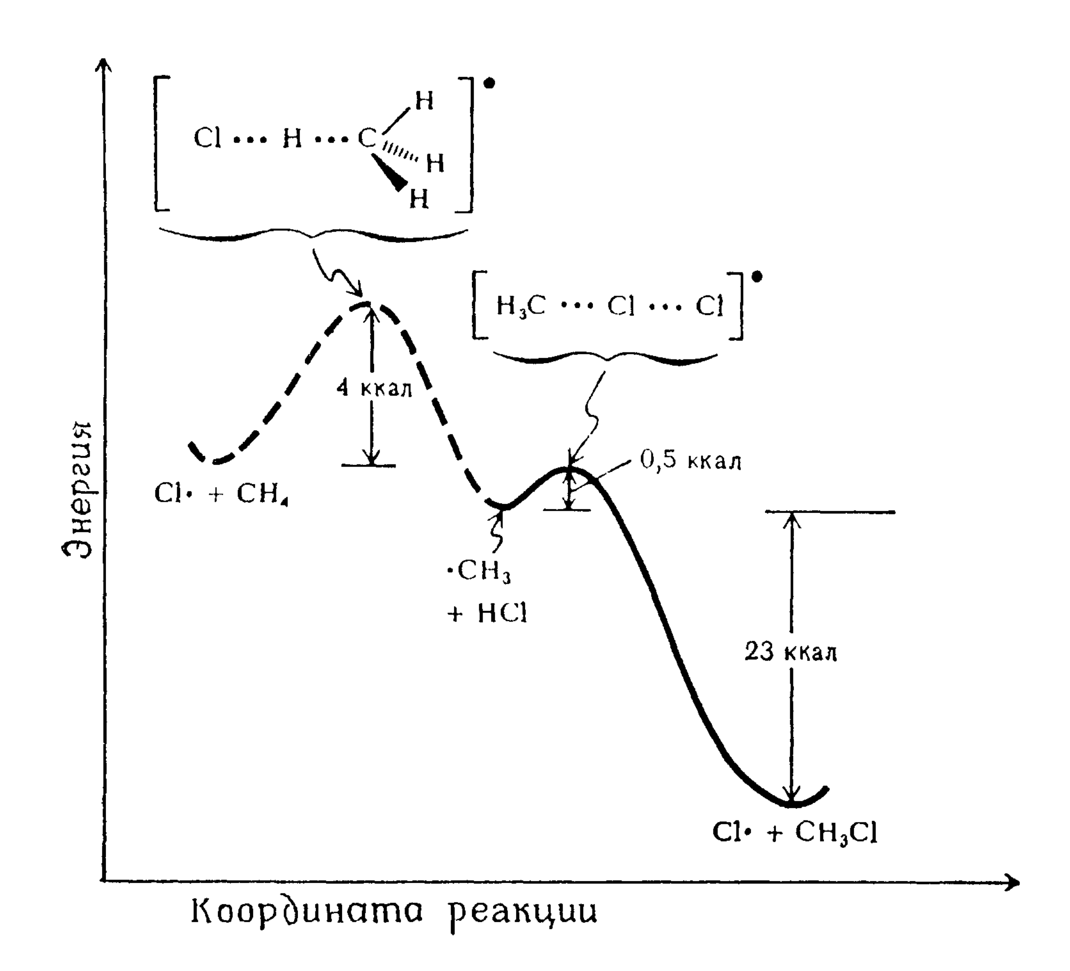
Мы начали это обсуждение с замечания о том, что скорость реакции галогенов с метаном обусловлена суммарным значением ΔH данной реакции. Правильнее будет сказать, что скорость галогенирования определяется скоростью первой стадии роста цепи, поскольку именно на этой стадии мы сталкиваемся с энергетическими барьерами (высокие значения $E_{акт}$), которые затрудняют бромирование и препятствуют иодированию.

ХЛОРИРОВАНИЕ ВЫСШИХ АЛКАНОВ. В результате хлорирования этана образуется только один монохлорированный продукт, C_2H_5Cl (этилхлорид или хлорэтан). Следовательно, все атомы водорода в этане химически

эквивалентны. Механизм реакции хлорирования этана аналогичен механизму хлорирования метана.

$$H-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{H}{C}}-H + Cl_2 \rightarrow H-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{H}{C}}-Cl + HCl$$ хлорирование этана

Различие между этими двумя механизмами состоит в том, что в результате диспропорционирования этильного радикала ($CH_3CH_2\cdot$) образуется



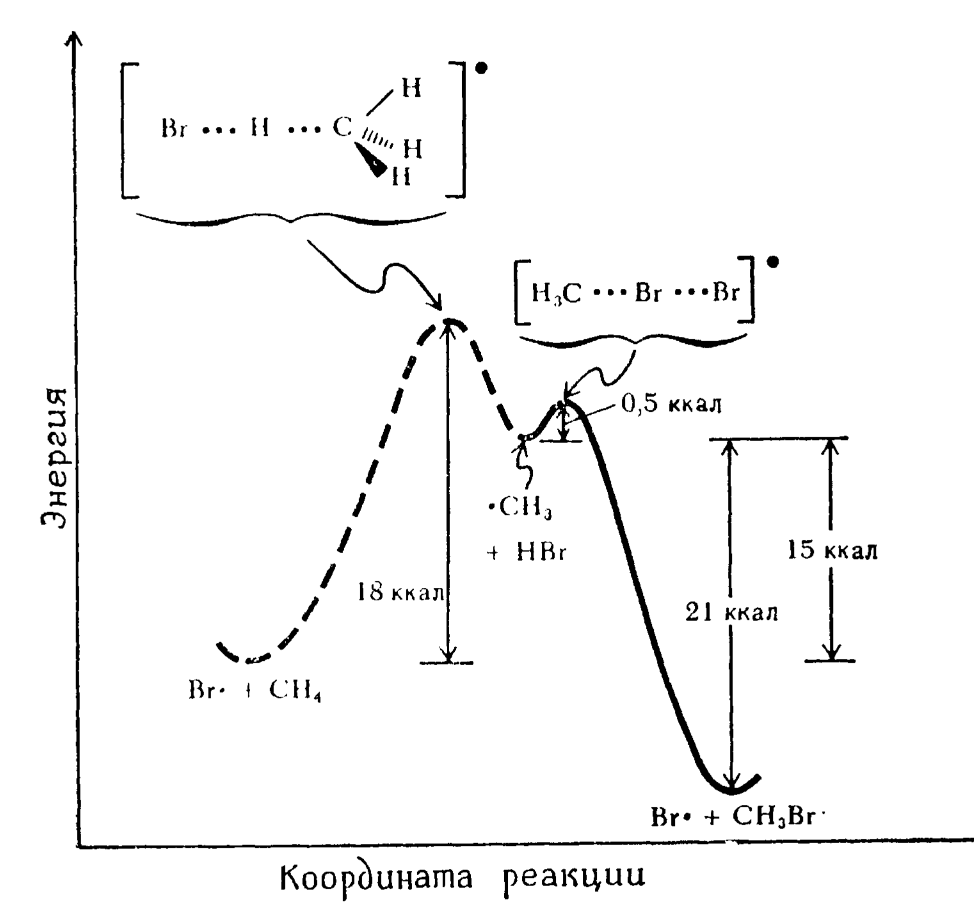


Рис. 3-11. Реакция атомов хлора и брома с метаном.

Стадии инициирования и обрыва цепи опущены. Медленной стадией в обоих процессах является реакция атома галогена с метаном; она соответствует первой показанной стадии. Соединения, заключенные в скобки, представляют собой соответствующие активированные комплексы. Энергии выражены в ккал/моль. — — —первая реакция стадии роста цепи: $X\cdot + CH_4 \rightarrow \cdot CH_3 + HX$; ——— вторая реакция стадии роста цепи: $X_2 + \cdot CH_3 \rightarrow X\cdot + CH_3X$.

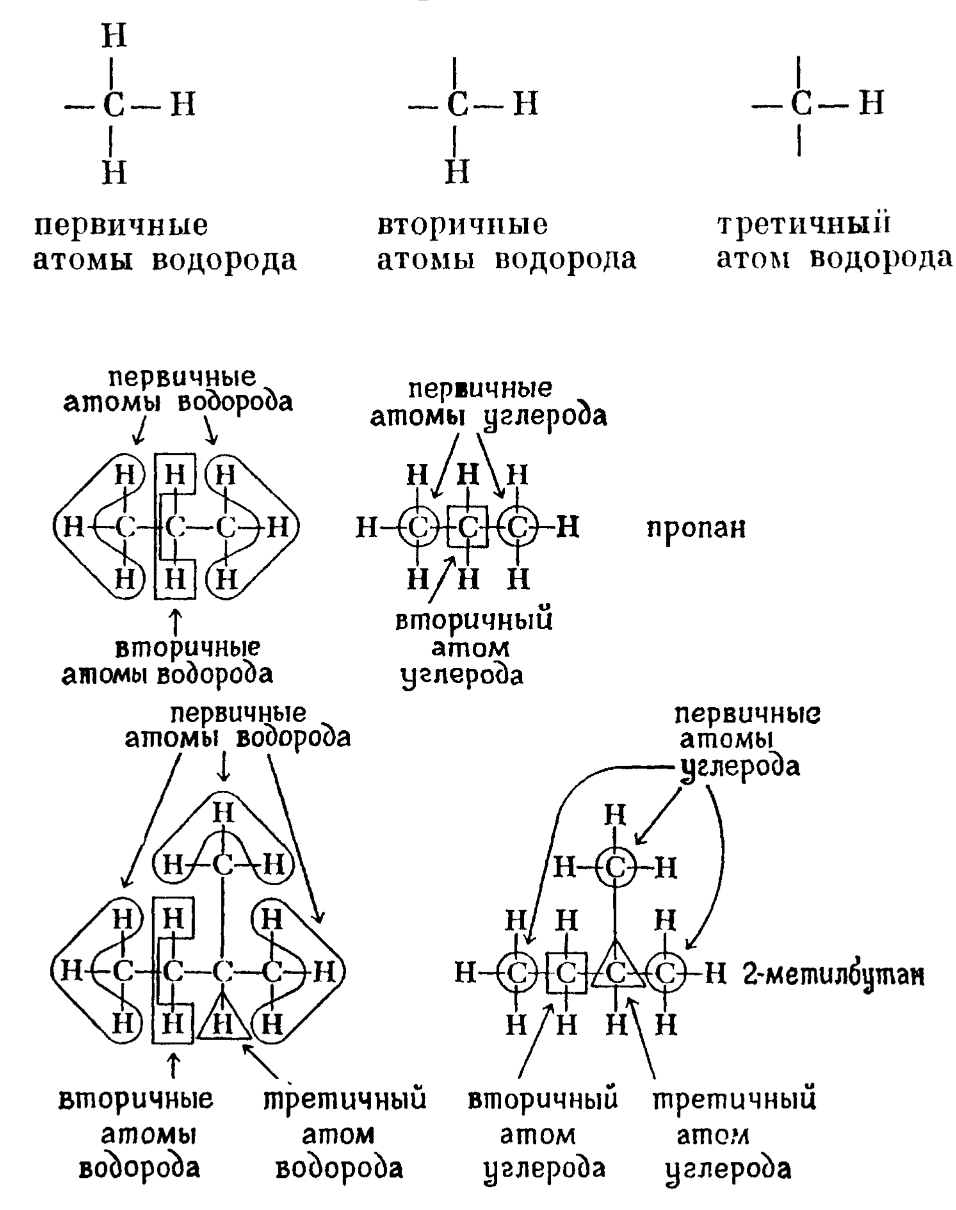
побочный продукт хлорирования этана — этилен C_2H_4. Атом водорода переносится от одного этильного радикала к другому, при этом образуется

этилен и этан. Механизм этой реакции можно представить так:

$$\mathrm{H_3C{-}\dot{C}H_2 + H{-}CH_2{-}\dot{C}H_2 \rightarrow H_3C{-}CH_3 + H_2C{=}CH_2}$$

Приведенная реакция редко применяется для синтеза этилена. Однако она предполагает промежуточное существование этильного радикала и, таким образом, подтверждает принятый механизм.

В пропане в отличие от этана не все атомы водорода эквивалентны. Шесть из них, принадлежащих метильным группам, являются первичными, в то время как остальные два, относящиеся к метиленовой группе,— вторичными. *Первичными* называются атомы водорода при атоме углерода, который в свою очередь связан только с одним углеродным атомом. *Вторичными* называются атомы водорода, связанные с углеродным атомом, присоединенным к двум другим атомам углерода. *Третичный атом водорода* связан с углеродным атомом, соединенным с тремя атомами углерода. Атомы углерода, несущие эти атомы водорода, иногда обозначают 1°, 2° и 3°.



На основании чистой статистики можно было бы ожидать, что на каждые шесть замещений первичных водородных атомов пропана будут приходиться два замещения вторичных атомов водорода. Если реакцию проводят при высокой температуре (> 450°С), то в результате действительно получают предсказанное соотношение продуктов 3 : 1 (*н*-пропилхлорид : изопропилхлорид). Однако если она проводится при низкой температуре, то изопропилхлорида образуется больше (55%), чем *н*-пропилхлорида (45%): несмотря на меньшее содержание вторичных атомов водорода, они замещаются пре-

имущественно.

$$CH_3CH_2CH_3 + Cl_2 \xrightarrow[\text{(фотон)}]{h\nu} H_3C-CH_2-CH_2Cl \;+\; H_3C-\underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle Cl}{C}}-CH_3$$

пропан — *н*-пропилхлорид — изопропилхлорид

Следовательно, при высоких температурах атом хлора реагирует неизбирательно и связывается с любым атомом водорода, с которым он сталкивается. При низких температурах атом хлора начинает реагировать более избирательно (общее свойство всех реагирующих соединений) и уже не будет взаимодействовать с любым водородным атомом, с которым он сталкивается. При этом вторичный атом водорода отрывается значительно легче первичного. Исследования показали, что при комнатной температуре вторичные атомы водорода реагируют с Cl_2 в 4 раза легче, чем первичные.

Если бы все атомы водорода в 2-метилпропане обладали бы одинаковой реакционной способностью к атому хлора, то первичные атомы водорода реагировали в 9 раз чаще, чем третичные атомы водорода, поскольку в 2-метилпропане имеется 9 первичных атомов водорода и один третичный. В результате должна была бы образоваться смесь 90% изобутилхлорида и 10% *трет*-бутилхлорида. Однако статистическое распределение продуктов не наблюдается при реакции 2-метилпропана (изобутана) с Cl_2 в мягких условиях. Напротив, только 64% изобутилхлорида образуется в результате связывания первичных атомов водорода, в то время как остальная часть (*трет*-бутилхлорид) является результатом атаки на единственный третичный водородный атом.

$$H_3C-\underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle CH_3}{C}}-CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} H_3C-\underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle CH_3}{C}}-CH_2-Cl \;+\; H_3C-\underset{\displaystyle Cl}{\overset{\displaystyle CH_3}{C}}-CH_3$$

2-метилпропан — изобутилхлорид (64%) — *трет*-бутилхлорид (36%)

Как показали исследования при комнатной температуре, относительная реакционноспособность третичных, вторичных и первичных водородных атомов по отношению к $Cl\cdot$ составляет 5 : 4 : 1 *на один атом водорода*. Соответствующие значения для $Br\cdot$ относятся как 200 : 100 : 1.

Задача. Вычислите ожидаемое соотношение продуктов реакции монохлорирования 2-метилбутана.

Решение. Исходное соединение, 2-метилбутан, содержит первичные, вторичные и третичные атомы водорода. Их относительная реакционноспособность соответственно 1:4:5.

$$H_3C-\underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle CH_3}{C}}-CH_2-CH_3 \qquad \textbf{2-метилбутан}$$

Мы можем получить скорость хлорирования первичного, вторичного и третичного атомов водорода простым умножением числа каждого «вида» атомов водорода на фактор относительной реакционноспособности данного протона. Этот фактор есть не что иное, как относительные скорости отрыва атома водорода (т. е. 1:4:5). Тогда для первичных атомов водорода получаем: $9 \times 1 = 9$.

Подобным же образом скорость замещения вторичных атомов водорода хлором равна $2 \times 4 = 8$. Скорость замещения единственного третичного атома водорода будет $1 \times 5 = 5$. Следовательно, относительные скорости хлорирования первичных, вторичных и третичных атомов водорода будут 9:8:5.

Теперь можно написать уравнение хлорирования в следующем виде:

$$H_3C-\underset{H}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-CH_2-CH_3 \xrightarrow[h\nu]{Cl_2} \underbrace{H_3C-\underset{H}{\overset{CH_2Cl}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-CH_2-CH_3 + H_3C-\underset{H}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-CH_2-CH_2Cl}_{9} +$$

$$+H_3C-\underset{H}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-CHCl-CH_3 + H_3C-\underset{Cl}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-CH_2-CH_3$$

8 5

Следует отметить, что хлорирование первичных атомов водорода дает два различных продукта (мы их объединим), поскольку молекула исходного соединения содержит первичные атомы водорода в различных положениях молекулы.

Для того чтобы рассчитать процентный состав смеси продуктов реакции, требуется лишь сложить коэффициенты (т. е. 9, 8 и 5) и вычислить процентное содержание каждого продукта.

$$\frac{9}{9+8+5}\times 100=41\%$$

Содержание (%) продукта замещения третичного атома водорода:

$$\frac{8}{9+8+5}\times 100=36\%$$

Содержание (%) продукта замещения вторичных атомов водорода:

$$\frac{5}{9+8+5}\times 100=23\%$$

---

9. Алкан с молекулярной массой 72 образует только одно монохлорпроизводное. а) Каково его строение? б) Сколько дихлорпроизводных может дать этот алкан? Напишите их структурные формулы.

ПОЧЕМУ РАЗНЫЕ ПРОТОНЫ ОТРЫВАЮТСЯ С РАЗНЫМИ СКОРОСТЯМИ? При реакции алкана с атомом хлора связь C—H разрывается и образуется связь H—Cl. При этом для группы алканов энергетический вклад связи H—Cl останется постоянным, а прочность связи C—H будет меняться так же, как и энергия образующегося радикала.

$$R-\underset{|}{\overset{|}{C}}-H + Cl\cdot \rightarrow R-\underset{|}{\overset{|}{C}}\cdot + H-Cl$$

Из величин относительных скоростей отщепления атомов водорода следует, что для отрыва третичного атома водорода требуется меньше энергии, чем для вторичного, и т. д. Это не *означает*, что третичный радикал* должен быть устойчивее вторичного (хотя чаще всего так оно и есть). Отсюда следует лишь единственный вывод: сравнительная устойчивость третичного радикала (по отношению к его родоначальному углеводороду) должна быть выше сравнительной устойчивости вторичного радикала (тоже по отношению к его родоначальному углеводороду).

Это положение изображено на рис. 3-12. И в А, и в Б для отрыва третичного атома водорода требуется меньше энергии, чем для отщепления вторичного водородного атома. Тем не менее в случае А третичный радикал

* Радикалы обозначают по числу групп при атоме углерода, содержащем неспаренные электроны: $R_3C\cdot$ — третичный, $R_2HC\cdot$ — вторичный и $RH_2C\cdot$ — первичный.

устойчивее вторичного, в то время как в случае Б более стабилен вторичный радикал (его энергия в основном состоянии ниже). Очевидно, что $E_{акт}$, требующаяся для отрыва H, не определяет относительную устойчивость продуктов реакции.

Порядок устойчивости радикалов: третичный > вторичный > первичный > $\cdot CH_3$. Он обусловлен взаимодействием неспаренного электрона

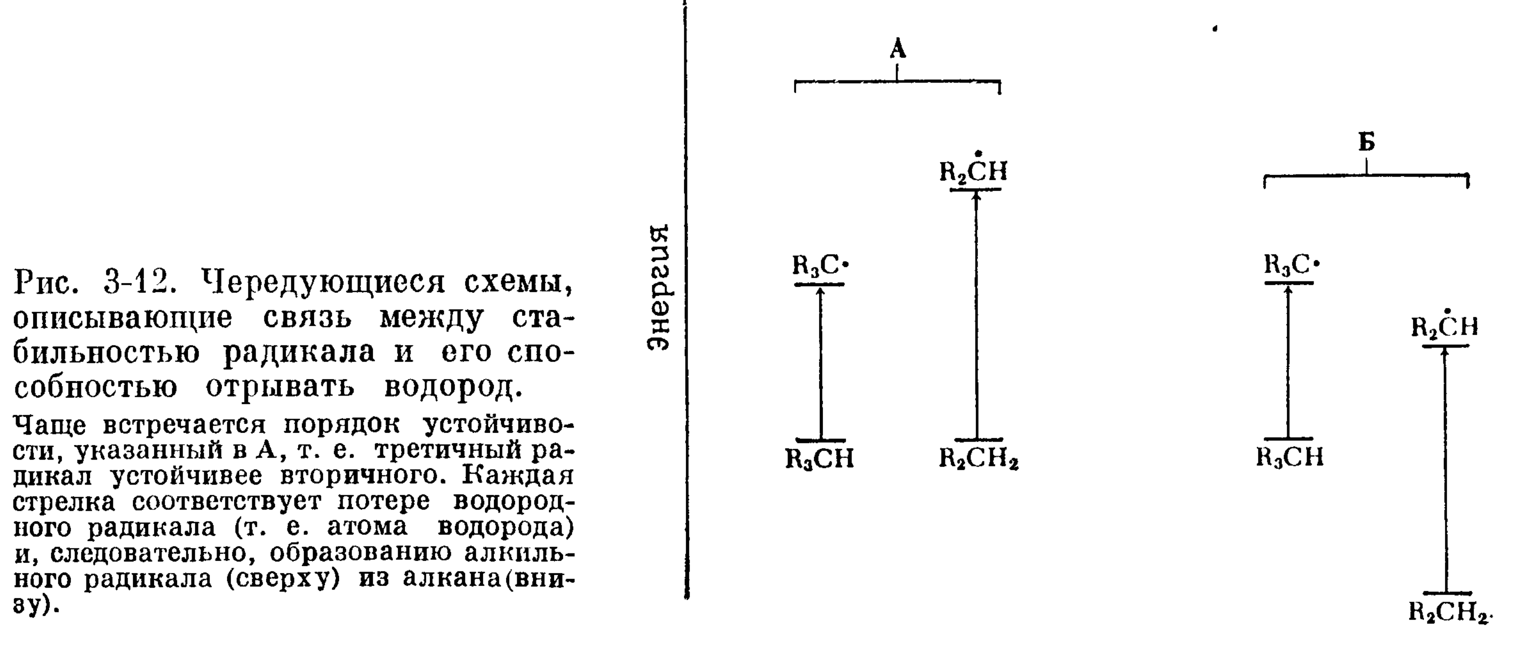


Рис. 3-12. Чередующиеся схемы, описывающие связь между стабильностью радикала и его способностью отрывать водород.

Чаще встречается порядок устойчивости, указанный в А, т. е. третичный радикал устойчивее вторичного. Каждая стрелка соответствует потере водородного радикала (т. е. атома водорода) и, следовательно, образованию алкильного радикала (сверху) из алкана (внизу).

со связями C—H соседних атомов углерода. Поскольку число этих связей возрастает при переходе от первичного к вторичному и затем к третичному радикалу, это хорошо согласуется с наблюдаемым порядком устойчивости радикалов.

3.8. СИНТЕЗ АЛКАНОВ

Мы начали эту главу с рассказа о том, что нефть и природный газ являются богатыми источниками алканов. Однако время от времени химикам требуется получить (синтезировать) алканы. Для этого можно использовать различные реакции, некоторые из них вы встретите в различных главах данного учебника. Здесь же мы рассмотрим только одну реакцию получения алканов — взаимодействие диалкилкупратов лития (LiR_2Cu) с алкилгалогенидами.

диалкилкупрат лития + алкилгалогенид → алкан + алкилмедь + галогенид лития

$$LiR_2Cu + R'X \rightarrow R{-}R' + RCu + LiX$$

Диалкилкупраты лития получают двухстадийным способом. На первой стадии алкилгалогенид (RX) реагирует с металлическим литием с образованием алкиллитиевого соединения (R—Li), содержащего связь углерод—литий и являющегося поэтому металлоорганическим соединением. В качестве растворителя для этих реакций используется эфир $CH_3CH_2OCH_2CH_3$.

$$\underset{\text{алкилгалогенид}}{R{-}X} + 2Li \xrightarrow{\text{эфир}} \underset{\text{алкиллитий}}{R{-}Li} + LiX$$

На второй стадии алкиллитий реагирует с иодидом меди(I) (CuI), образуя желаемый диалкилкупрат лития:

$$2R{-}Li + CuI \rightarrow LiR_2Cu + LiI$$

Одним из наиболее применимых соединений этого типа является диметилкупрат лития $Li(CH_3)_2Cu$. Ниже показано применение его для синтеза гексана.

$$\underset{\text{диметилкупрат лития}}{Li(CH_3)_2Cu} + \underset{\text{1-иодпентан}}{CH_3(CH_2)_4I} \xrightarrow[25\ °C]{\text{эфир}} \underset{\text{гексан}}{CH_3(CH_2)_4-CH_3}\ (98\%)$$

Наибольшие выходы алканов получаются, когда а) алкильная группа диалкилкупрата является первичной или вторичной и б) когда алкильная группа в алкилгалогениде первичная.

первичная алкильная группа	вторичная алкильная группа	третичная алкильная группа
$R-CH_2-$ (R—C(H)(H)—)	$R-CHR-$ (R—C(R)(H)—)	$R-CR_2-$ (R—C(R)(R)—)

Диалкилкупрат лития часто используется в органических синтезах. Мы еще вернемся к нему в последующих главах.

---

10. Укажите, какие алкилгалогениды могут дать перечисленные алканы при реакции с диметилкупратом лития. Для некоторых алканов, возможно, вы получите более одного ответа.

а) CH_3CH_3
б) $CH_3CH_2CH_3$
в) $CH_3CH_2CH_2CH_3$
г) $CH_3CH_2CH(CH_3)_2$
д) $CH_3CH_2CH_2C(CH_3)_2CH_2CH_3$
е) $CH_3CH_2CH_2CH(CH_2CH_2CH_3)_2$

ПРИЛОЖЕНИЕ А

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ФОРМУЛЫ ПРИ ПОМОЩИ АНАЛИЗА СОЖЖЕНИЕМ

Полное сожжение органического соединения, проводимое в атмосфере чистого кислорода в присутствии катализатора (например, оксида ванадия(V) V_2O_5), является ценным аналитическим методом. После сожжения навески соединения и взвешивания образовавшихся оксидов можно рассчитать его эмпирическую формулу. Поскольку такой анализ не позволяет установить количество присутствующего кислорода (почему?), его определяют обычно по разности масс. О *наличии* кислорода можно судить и с помощью спектральных методов.

Для того чтобы перейти от эмпирической формулы соединения к его точной молекулярной формуле, достаточно определить его приближенную молекулярную массу. В приведенной ниже задаче молекулярная масса была установлена по методу Раста. Этот метод основан на том, что при добавлении к чистому веществу (растворителю) каких-либо примесей (растворенных веществ) происходит понижение его температуры плавления (точки замерзания). Уравнение, показанное ниже, используют для расчета приближенной молекулярной массы по понижению точки замерзания. Оно содержит криоскопическую константу, характерную для каждого растворителя (табл. 3-7). Чем больше константа, тем сильнее будет понижаться точка замерзания растворителя при добавлении определенного числа молей растворенного вещества. Следовательно, использование растворителей с большой криоскопической константой позволяет точнее определять молекулярную

Таблица 3-7

Криоскопические константы

Растворитель	Температура плавления [a], °C	Криоскопическая константа
Вода	0	1,86
Уксусная кислота	16	3,86
Бензол	5	5,12
Камфен	49	31,0
Камфора	178	39,7

[a] Для чистого растворителя.

массу. Растворителем, наиболее пригодным для этих целей, является камфора, криоскопическая константа которой равна 39,7.

$$\text{молекулярная масса растворенного вещества} = K_f\,\frac{1000w_2}{\Delta T w_1}$$

где K_f — криоскопическая константа растворителя (чистого соединения, присутствующего в избытке, температура плавления которого понижается); w_2 — количество растворенного вещества в смеси (г); w_1 — количество растворителя в смеси (г); ΔT = (температура плавления чистого растворителя) — (температура плавления смеси).

Задача. Рассчитайте молекулярную формулу соединения, 0,1824 г которого при сожжении дают 0,2681 г диоксида углерода и 0,1090 г воды. При растворении 25 г этого соединения в 100 г воды точка замерзания раствора понижается на 2,2° по сравнению с точкой замерзания чистой воды. (Обратите внимание на то, что для органического соединения это вещество необычайно хорошо растворимо в воде.)

Решение. Относительное содержание углерода в диоксиде углерода составляет 12/44. Следовательно, масса углерода в пробе равна 12/44·0,2681 г = 0,07312 г.

Относительное содержание водорода в воде составляет 2/18. Следовательно, масса водорода в пробе равна 2/18·0,1090 г = 0,01211 г.

Содержание (%) углерода в пробе = 0,07312/0,1824·100 = 40,09%. Содержание (%) водорода в пробе = 0,01211/0,1824·100 = 6,64%. Остальное, 100 — (40,9 + 6,64), должно быть кислородом и равно 53,27%.

Для того чтобы получить относительное содержание атомов, присутствующих в пробе, каждый массовый процент нужно разделить на атомную массу соответствующего элемента:

углерод = 40,09/12 = 3,34
водород = 6,64/1 = 6,64
кислород = 53,27/16 = 3,33

Относительное содержание атомов затем делят на наименьший общий знаменатель (в данном случае 3,33), с тем чтобы получить относительное содержание атомов, присутствующих в соединении, в виде целых чисел.

углерод: 3,34/3,33 = 1
водород: 6,64/3,33 = 2
кислород: 3,33/3,33 = 1

Таким образом, вещество имеет *эмпирическую формулу* CH_2O. Для расчета молекулярной формулы нужно определить молекулярную массу.

Молекулярную массу можно рассчитать из данных, приведенных для понижения точки замерзания воды. Используя уравнение, приведенное выше, получим

$$\text{молекулярная масса} = \frac{1{,}86\cdot 1000\cdot 25}{2{,}2\cdot 100} = 2{,}1\cdot 10^2$$

Молекулярная масса по эмпирической формуле равна 30; следовательно, молекулярная формула семикратна по отношению к эмпирической формуле и отвечает $C_7H_{14}O_7$.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

УРАВНЕНИЕ АРРЕНИУСА

Изучение экспериментального свойства, известного как *скорость реакции*, является предметом химической кинетики. Кинетика подробно рассматривается в курсах химической физики и в различных монографиях. Здесь мы остановимся только на классическом кинетическом уравнении, называемом *уравнением Аррениуса*.

Скорость реакции возрастает с увеличением температуры приблизительно вдвое при каждом ее повышении на 10°С. Аррениусу приписывается установление первого соотношения между скоростью и температурой

$$k = Ae^{-E_a/RT},$$

где k — константа скорости (фактор пропорциональности, связывающий действительную скорость реакции с концентрацией различных реагентов;

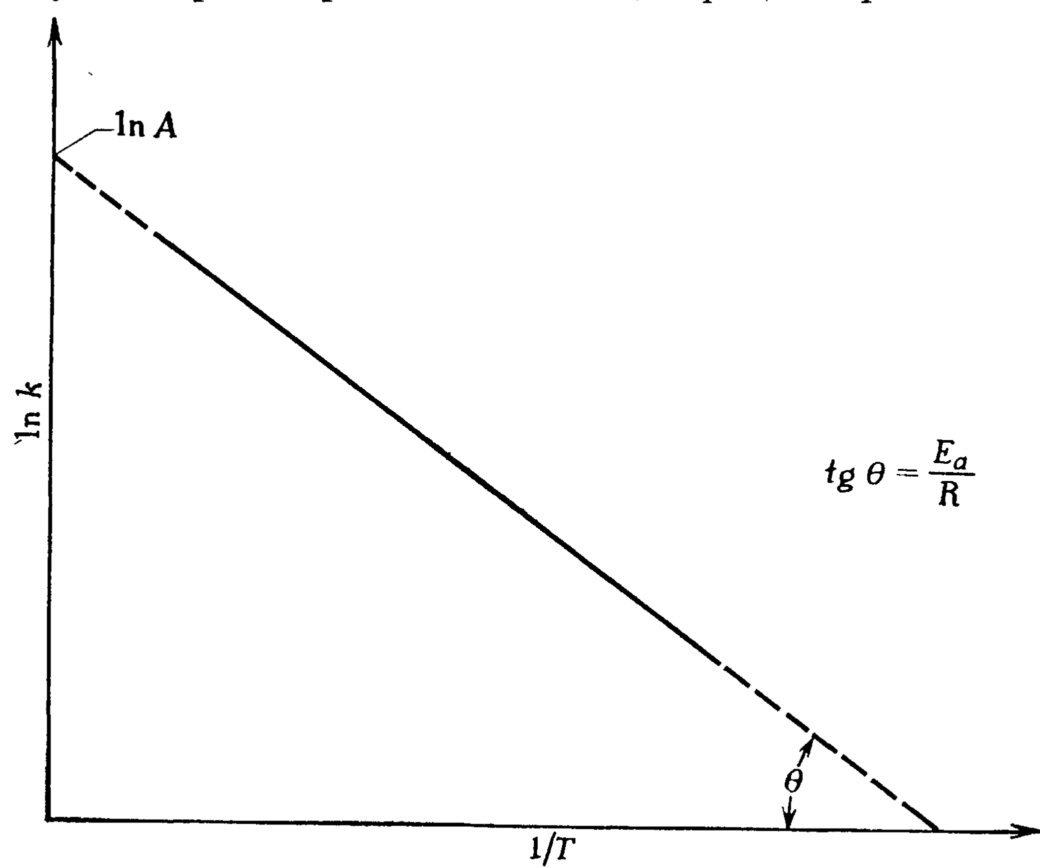


Рис. 3-13. Графическое выражение уравнения Аррениуса, позволяющее определить энергию активации (E_a) и предэкспоненциальный множитель (фактор A) по Аррениусу.

когда все концентрации равны единице, общая скорость равна k); E_a — аррениусовская энергия активации (константа, характерная для данной реакции); A — аррениусовский фактор А (также называемый предэкспоненциальным множителем); T — температура (К); R — универсальная газовая постоянная (1,987 кал·моль$^{-1}$·град$^{-1}$).

Уравнение Аррениуса широко используется химиками-органиками для интерпретации кинетических данных, несмотря на то что оно является эмпирическим и неприменимо к многостадийным процессам — его можно применять только для дискретных одностадийных реакций. График зависимости ln$k$ от $1/T$ дает прямую линию с отрицательным наклоном. Угол наклона этой линии может быть использован для расчета аррениусовской энергии активации (E_a), как это показано на рис. 3-13.

Аррениусовская энергия активации не является подлинной «энергией активации», характеризующей данную реакцию. Тем не менее она подобна теоретически вычисленным энергиям активации, подразумеваемым при построении большинства энергетических профилей, и близка к ним по величине.

ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ

Активированный комплекс. Группировка атомов, присутствующая в переходном состоянии реакции. В простой одностадийной реакции его концентрация минимальна.

Алкильная группа. Фрагмент, который остается после удаления атома водорода от алкана. Наиболее простые алкильные группы приведены ниже.

$—CH_3$	метильная
$—CH_2CH_3$	этильная
$—CH(CH_3)_2$	изопропильная
$—C(CH_3)_3$	*трет*-бутильная

Вицинальные. Соседние. Термин используется для описания положения двух групп у соседних атомов (сокращенно — *виц*).

$$H—\underset{H}{\overset{Cl}{C}}—\underset{Cl}{\overset{H}{C}}—H$$ вицинальные атомы хлора

Вторичный атом водорода. Атом водорода, связанный с атомом углерода, который в свою очередь связан с двумя другими углеродными атомами. Пропан имеет два вторичных атома водорода.

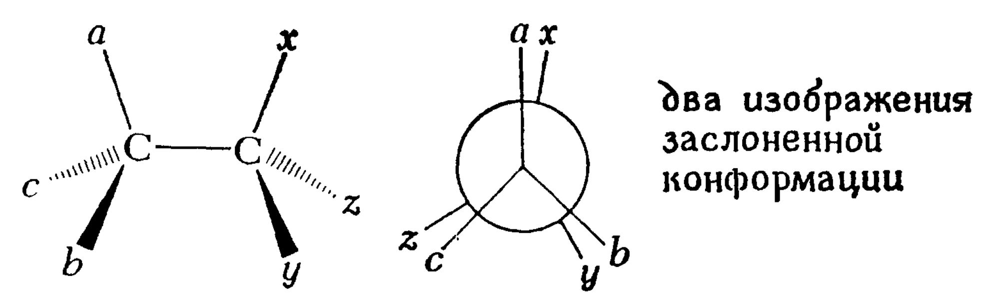
$$CH_3—\underset{H}{\overset{H}{C}}—CH_3$$ вторичные водородные атомы в пропане

Диалкилкупрат лития. Комплексное металлоорганическое соединение, содержащее литий и медь общей формулы LiR_2Cu. Диалкилкупраты лития вступают во многие важные реакции, включая реакцию с алкилгалогенидом, приводящую к алканам. Ниже дан пример такого взаимодействия.

$$Li(CH_3CH_2—\underset{H}{\overset{CH_3}{C}}—)_2Cu + CH_3(CH_2)_4Cl \rightarrow CH_3CH_2—\underset{H}{\overset{CH_3}{C}}—(CH_2)_4CH_3 \quad (64\%)$$

ди-(*втор*-бутил)купрат лития — 3-метилоктан

Заслоненная конформация. Конформация, при которой группы у соседних атомов находятся одна за другой, как это видно из ньюменовской проекции. При заслоненной конформации двугранный угол равен 0°. Обычно это соединения, обладающие высокой энергией.



Два изображения заслоненной конформации

Заторможенная конформация. Конформация с двугранным углом, равным 60°, как это видно из ньюменовской проекции. Обычно конформер. Различие между заторможенной конформацией и *гош*-конформацией показано ниже (конформации 1, 2 и 3 заторможенные, но только конформации 1 и 2 являются *гош*-конформациями по отношению к группам a' и f)

1 2 3

Изомеры. Соединения с одинаковой молекулярной формулой. Они могут быть разделены на два типа — структурные изомеры и стереоизомеры.

Индукционный период. Время между смешиванием реагентов и видимым началом реакции.

Конституционный изомер. Синоним структурного изомера.

Конформация. Определенная геометрия молекулы. Конформации одного соединения отличаются степенью поворота вокруг одной или более σ-связей.

***гош*-Конформация.** Конформация, в которой двугранный угол между двумя отдельными заместителями равен 60°. Известна также под названием **«скошенная конформация»**.

Конформер. Конформация, соответствующая энергетическому минимуму на энергетической кривой. Стабильная конформация.

Криоскопическая константа. Мера того, насколько понижается точка замерзания соединения при добавлении примесей. Значения некоторых констант приведены в табл. 3-7.

Литийорганическое соединение. Соединение, содержащее связь углерод—литий. Хотя в этой главе были приведены только соединения, содержащие связь между sp^3-гибридизованным атомом углерода и литием, атомы углерода в состоянии sp^2- и sp-гибридизации также образуют связи с литием. Ниже показано несколько литийорганических соединений.

CH_3—Li
метиллитий

$CH_3CH_2CH_2CH_2$—Li
н-бутиллитий

фениллитий

Металлорганическое соединение. Соединение, содержащее связь углерод — металл.

Ньюменовская проекция. Способ изображения расположения групп вокруг связи, который используется для того, чтобы выделить двугранный угол между различными заместителями. Ньюменовскую проекцию можно построить, рассматривая изображение молекулы вдоль *любой* С—С-связи и рисуя то, что при этом видно. Для простоты атомы, находящиеся у концов связи, не показывают.

Находящийся ближе к наблюдателю конец связи обозначают точкой пересечения ковалентных связей, образованных им, а находящийся дальше конец связи — кружком.

направление взгляда

ньюменовская проекция заторможенной конформации

Первичный атом водорода. Атом водорода, связанный с атомом углерода, который в свою очередь связан лишь с одним углеродным атомом. Все атомы водорода в этане первичные.

Переходное состояние. Максимум на энергетическом профиле реакции. Группировка атомов, находящаяся в переходном состоянии, называется активированным комплексом. Понятие, применимое как в том случае, когда энергетический профиль описывает конформационное изменение, так и при описании химической реакции.

Радикал. Производное с неспаренным электроном. Простые радикалы обычно не заряжены. Некоторые атомы, например атом хлора, являются радикалами. Иногда используют название «свободный радикал». (В старых учебниках название «радикал» применялось также для обозначения «функциональной группы».)

изопропильный радикал

фенильный радикал

:Cl· или Cl·
радикал хлора

Радикальный ингибитор. Вещество, замедляющее радикальную реакцию за счет взаимодействия с радикалами; препятствует их участию в реакции или заставляет реагировать иначе. Обычным радикальным ингибитором является кислород.

Радикальный инициатор. Вещество, которое разлагается в мягких условиях с образованием радикала. Типичным радикальным инициатором служит тетраэтилсвинец, используемый в качестве добавки к бензину.

$$\begin{array}{c} CH_2CH_3 \\ | \\ CH_3CH_2-Pb-CH_2CH_3 \\ | \\ CH_2CH_3 \end{array} \quad \text{тетраэтилсвинец}$$

Сокращенная структурная формула. Структура (обычно линейная), которая указывает последовательность атомов в молекуле, но не дает представления о связях.

$CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3$ или $CH(CH_3)_2CH_2CH_2CH_3$
сокращенные структурные формулы 2-метилпентана

Стереоизомеры. Изомеры, которые имеют одинаковую последовательность связывания атомов (т. е. не структурные изомеры), но отличающиеся расположением атомов в пространстве. Известно несколько типов стереоизомеров, два из которых подробно рассмотрены в гл. 4.

Структурные изомеры. Изомеры, имеющие разную последовательность связывания атомов. α- и β-Аланины являются структурными изомерами по отношению друг к другу. Структурными изомерами являются также диметиловый эфир и этанол.

$CH_3-CH(NH_2)CO_2H$	$CH_2(NH_2)-CH_2CO_2H$
α-аланин	β-аланин
CH_3OCH_3	CH_3CH_2OH
диметиловый эфир	этанол

Структурная формула. Пространственное изображение молекулы, показывающее все ковалентные связи. Ниже приведена структурная формула α-аланина — важной аминокислоты, входящей в состав белков.

$$\begin{array}{c} H \quad H \\ | \quad\; | \quad\;\; {}^{\diagup H} \\ H-C-C-N \\ | \quad\; | \quad\;\; {}_{\diagdown H} \\ H \quad C \\ \diagup\!\!\diagup \;\; \diagdown \\ O \qquad O-H \end{array}$$

α-аланин

Теплота образования. Изменение теплосодержания или энтальпии, сопровождающее образование соединения из элементов. Сокращенно обозначается ΔH_f и получается из соотношения

ΔH_f = [теплосодержание соединения] — [теплосодержание исходных элементов]

Большинство соединений имеет отрицательную теплоту образования.

Теплота сгорания. Понижение теплосодержания или отрицательное изменение энтальпии (ΔH), сопровождающее полное превращение 1 моля соединения в диоксид углерода и воду. Положительная величина.

Теплота реакции. Изменение теплосодержания или изменение энтальпии, сопровождающее реакцию. Сокращенно обозначается ΔH и получается из соотношения

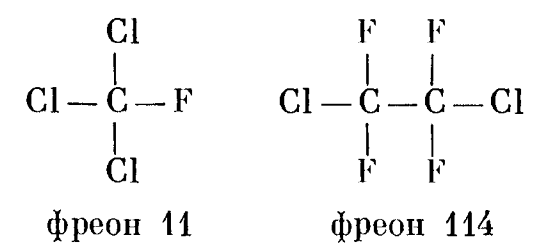
ΔH = [теплосодержание продуктов] — [теплосодержание исходных реагентов]

Третичный атом водорода. Атом водорода, связанный с атомом углерода, который в свою очередь связан с тремя другими углеродными атомами. 2-Метилпропан имеет один третичный атом водорода:

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3-C-CH_3 \\ | \\ H \end{array} \quad \textbf{третичный атом водорода в 2-метилпропане}$$

Фторуглерод. «Углеводород», в котором все атомы водорода замещены фтором. Не все фторуглероды получают прямым фторированием соответствующего углеводорода. Простейший фторуглерод — тетрафторметан CF_4. Этот весьма инертный газ (т. кип. —128°С) получают взаимодействием фтора с углеродом.

Фреон. Обычно это смешанный галогенуглерод, содержащий хлор и фтор. Фреоны служат хладоагентами, они применялись также ранее в аэрозолях.



фреон 11 фреон 114

Цепная реакция. Ряд последовательных реакций, включающих повторяющуюся стадию (стадия роста цепи). Одна цепь может дать большое число молекул продукта. Цепная реакция не обязательно идет с образованием свободных радикалов, хотя те цепные реакции, которые мы рассматривали в этой главе, являются свободнорадикальными.

Эмпирическая формула. Минимальное целочисленное отношение атомов в молекуле, выраженное в виде формулы. Эмпирической формулой маннозы $C_6H_{12}O_6$ является CH_2O.

Энергетический профиль. График зависимости энергии системы (ордината) от некоторого параметра (абсцисса), измеряющего развитие изучаемого процесса (например, химической реакции или конформационного изменения). Величину, откладываемую на оси абсцисс, обычно обозначают термином «координата реакции».

Энергия активации. Минимальное количество энергии, необходимое для превращения исходного материала в активированный комплекс (переходное состояние).

ЗАДАЧИ

11. Назовите правильно следующие алкильные группы:

а) $—CH_3$
б) $—C_2H_5$
в) $—CH(CH_3)_2$
г) $—CH(CH_3)CH_2CH_3$
д) $—(CH_2)_4CH(CH_3)_2$
е) $—(CH_2)_7CH(CH_3)_2$
ж) $—C(CH_3)_2CH_2CH_3$
з) $—C(CH_3)_3$

12. Определите первичные, вторичные и третичные атомы водорода и углерода в следующих соединениях:

а) *н*-гептан
б) 2,2,4-триметилпентан (иногда ошибочно называемый изооктаном»)
в) тетраметилметан
г) изооктан

13. Назовите по номенклатуре IUPAC следующие соединения:

а) CH_3CH_3
б) $CH_3CH(CH_3)C_2H_5$
в) $CH_3C(CH_3)_2C_2H_5$
г) $CH_3C(CH_3)_2CH(CH_3)_2$
д) $CH_3CH(CH_2CH_2CH_3)_2$
е) $CH_3CH(CH_3)CH_2C(CH_3)_2CH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$
ж) $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2CH(CH_3)_2$
з) $CH_3C(CH_3)_2C(CH_3)_3$
и) $CH_3CH_2C(CH_3)_2CH_2CH_3$

14. Найдите ошибки в следующих названиях, нарисуйте структурные формулы и назовите правильно каждое соединение:

а) метилбутан
б) 4-бутилпентан
в) 4-метилпентан
г) 2-изопропилгексан

15. Назовите по номенклатуре IUPAC следующие соединения:

а) CH_3Cl
б) CH_2Cl_2
в) CH_2ClBr
г) CH_3CH_2Cl
д) CH_3CHCl_2
е) CH_2ClCH_2Cl
ж) CH_2FCH_2F
з) $CH_3CHFCHFCH_3$
и) $CH_3CHFCHFCH_2F$
к) $CH_3CH_2CHICHICH_2CH_2I$
л) $CH_3CH_2CHFCH_2Br$
м) $CH_3CH_2CHBrCH_2F$
н) $CH_3CHFCHFCH(CH_3)_2$
о) $CH_3CHFCH(CH_3)CHFCH_3$

16. Нарисуйте структурные формулы и назовите все изомеры, имеющие формулу а) C_7H_{16}, б) $C_5H_{11}Cl$ и в) $C_6H_{10}Cl_2$.

17. Последовательность стадий, приведенная ниже, предлагается в качестве альтернативного механизма галогенирования метана. Обсудите относительные достоинства

этого механизма и механизма, приведенного в книге; а) с точки зрения образующихся продуктов и б) с точки зрения энергетики реакции.

$$Cl_2 \rightarrow 2Cl\cdot \qquad \text{(инициирование)}$$
$$\left.\begin{array}{l}\cdot Cl + CH_4 \rightarrow CH_3Cl + H\cdot \\ \cdot H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl\cdot\end{array}\right\} \text{(рост цепи)}$$
$$2Cl\cdot \rightarrow Cl_2 \qquad \text{(обрыв цепи)}$$

18. а) Вычислите ΔH для следующей реакции:

$$CH_3CH_2CH_3 + Br_2 \xrightarrow{h\nu} CH_3CHBrCH_3 + HBr$$

б) Опишите отдельные стадии этой свободнорадикальной цепной реакции. Охарактеризуйте стадии инициирования, роста цепи и обрыва цепи.

в) Вычислите ΔH для каждой индивидуальной стадии и покажите, как эти величины можно использовать для подсчета ΔH всей реакции в целом.

19. Вычислите процентное содержание 1- и 2-хлорбутанов в смеси, которая получится при свободнорадикальном хлорировании бутана. Так как реакцию проводят при комнатной температуре, относительная реакционная способность первичного, вторичного и третичного атомов водорода 1:4:5 соответственно.

20. Иод — единственный галоген, который не реагирует с метаном, хотя его молекула расщепляется гомолитически легче, чем молекулы других галогенов. Как вы можете объяснить этот факт?

21. Превращение этана в этилен и водород является важной промышленной реакцией. Эта реакция характеризуется ΔH = 32 ккал/моль и ΔS = 30 кал·моль$^{-1}$·град$^{-1}$ (энтропийных единиц, э. е.). Определите изменения свободной энергии для этой реакции при 25° С. Определите величину константы равновесия при 25° С.

$$\underset{\text{этан}}{C_2H_6} \xrightarrow[\text{катализатор}]{\text{нагревание}} \underset{\text{этилен}}{C_2H_4} + H_2$$

22. Свободная энергия образования *н*-пентана равна —2,00 ккал/моль, а изопентана —3,50 ккал/моль. Предполагая существование равновесия, рассчитайте ожидаемые константы равновесия при 25°С. (Вспомните, что R = 1,987 кал·моль$^{-1}$·град$^{-1}$ и $\ln X = 2{,}3\ \lg X$.)

23. Когда газообразный метилхлорид и пары натрия реагируют при очень высокой температуре в токе водорода, основным продуктом является метан. Если водород заменить на смесь паров иода и азота, то образуется главным образом метилиодид. (Метилхлорид в этих условиях с иодом не реагирует.) Предложите механизм этих реакций.

24. Определите комбинацию диалкилкупрата лития и алкилгалогенида, которая при взаимодействии даст следующие алканы. Для некоторых алканов, возможно, вы получите более одного ответа.

а) CH_3CH_3
б) $CH_3CH_2CH_3$
в) $CH_3CH_2CH_2CH_3$
г) $CH_3CH(CH_3)_2$
д) $CH_3CH_2CH(CH_3)_2$
е) $CH_3CH_2CH(CH_2CH_3)_2$
ж) $(CH_3)_2CHCH(CH_3)_2$

25. Теплоты сгорания ($-\Delta H$) бутана и изобутана равны 687 и 685 ккал/моль соответственно. Какой из этих изомеров более устойчив? Объясните свой ответ.

26.* Энергия диссоциации связи в *трет*-бутилпероксиде равна 37 ккал/моль, и это соединение часто используют для инициирования свободнорадикальных реакций. Принимая, что предэкспоненциальный множитель (фактор Аррениуса) A равен 10^{12}с$^{-1}$, рассчитайте величину константы скорости диссоциации при 100°С.

$$(CH_3)_3C\ddot{\underset{..}{O}}-\ddot{\underset{..}{O}}C(CH_3)_3 + 37\ \text{ккал} \rightarrow 2(CH_3)_3C-\ddot{\underset{..}{O}}\cdot$$

*27**.* Рассчитайте криоскопическую константу растворителя, который будет давать понижение температуры плавления на 0,1° при растворении 0,1 моля вещества (мол. масса 300) в 2 кг растворителя.

*28**.* Соединение X с молекулярной массой 72 при растворении в 15,0 г бензола уменьшает его температуру замерзания на 1,58°. Сколько X растворилось в бензоле?

*29**.* Рассчитайте эмпирическую формулу соединения М, 0,614 г которого при полном сгорании дают 0,88 г CO_2 и 0,55 г H_2O. Содержит ли это соединение кислород?

---

* Основаны на материале приложения Б.
** Основаны на материале приложения А.

4. СТЕРЕОИЗОМЕРИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

4.1. ВВЕДЕНИЕ

Не существует молотка для левой руки — молоток и для левой и для правой руки один и тот же. Не существует и чайной ложки для левой руки. Напротив, *имеются* перчатки для каждой руки — левой и правой. Что определяет существование двух видов перчаток и только одного вида чайной ложки?

Допустим, что руки являются одинаково ловкими: забить гвоздь, держа молоток в любой руке, удается одинаково хорошо. Однако, если вы наденете сначала на одну, а потом на другую руку одну и ту же перчатку и попытаетесь забить гвоздь, вы столкнетесь с необычайно легкой задачей для одной руки и невыполнимо трудной задачей в случае другой. Почему же руки, которые управляются с молотком и гвоздем с одинаковой легкостью, действуют по-разному в одной и той же перчатке? Ответ на этот и аналогичные вопросы связан с наличием симметрии в обсуждаемых предметах и существованием взаимосвязи между объектами, имеющими симметрию различного характера.

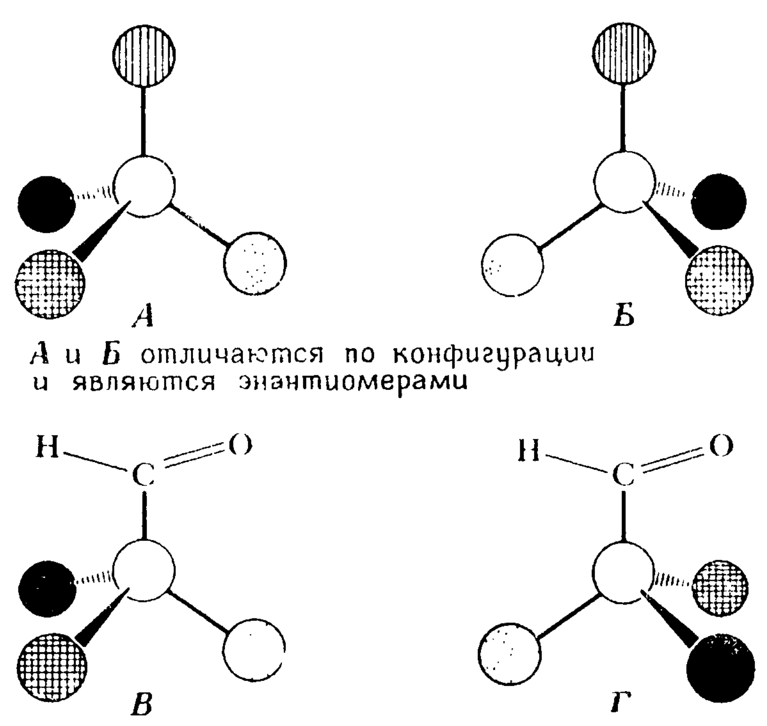
Эти бытовые примеры имеют аналогии в химии. Мы неожиданно сталкиваемся с молекулами, про которые, подобно молотку, нельзя сказать «леворукие» или «праворукие», и с такими молекулами, которые, как перчатка, имеют «леворукую» или «праворукую» формы. Это путешествие в область влияния свойств симметрии на органические молекулы начинается с определения понятия оптического «вращения», исследования тех геометрических свойств, которые придают или лишают соединения подобных молекулярных характеристик.

4.2. ЭНАНТИОМЕРЫ

Отношения между правой и левой рукой такие же, как между любым объектом и его зеркальным изображением,— они не совместимы между собой. Руки и любые пары объекта и его зеркального изображения мы будем называть **энантиомерами или энантиоморфными** по отношению друг к другу. Словами трудно выразить отличие одной руки от другой, а химик скажет, что они отличаются по **конфигурации**. И поскольку объект может иметь только одно зеркальное изображение, химик должен добавить, что руки имеют *противоположные* **конфигурации**.

Конфигурация *молекулы* связана с расположением ее атомов или функциональных групп в пространстве. Когда речь идет о возможных конфигурациях данной структуры, чтобы упростить задачу, вообще не рассматривают различные *конформации*. К примеру, А и Б отличаются по конфигурации и являются энантиомерами. Другими словами, А и Б являются несовместимыми зеркальными изображениями один другого. В то же время В и Г имеют различные конформации. Иными словами, А и Б имеют противоположные

конфигурации, а **В** и **Г** — одну и ту же конфигурацию, но различные конформации.



При описании противоположных конфигураций молекулы и ее зеркального изображения мы будем пользоваться несколько старомодными терминами, например *«по часовой стрелке»*, *«против часовой стрелки»*, *«левовращающий» или «правовращающий»*.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СИММЕТРИЯ. *Свойства симметрии любого вещества могут быть определены по присутствию или отсутствию основных элементов симметрии.* Наиболее важными элементами симметрии являются плоскость симметрии, центр симметрии и ось симметрии.

Плоскость симметрии — это плоскость, которая рассекает объект таким образом, что части его с противоположных сторон относятся друг к другу как предмет и его зеркальное изображение. (Эти зеркальные изображения частей могут быть совместимыми или не совместимыми друг с другом.) И чайная ложка, и молоток имеют такую плоскость симметрии (рис. 4-1). Некоторые из плоскостей симметрии показаны на шаровой сфере и молекуле тетрахлорида углерода (рис. 4-2).

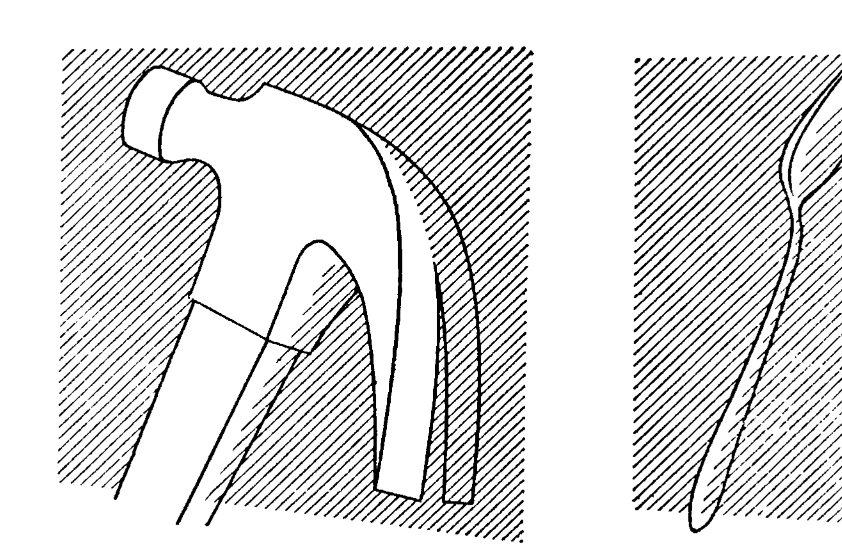


Рис. 4-1. Плоскости симметрии молотка и чайной ложки.

Центр симметрии — это точка, относительно которой на прямой, проходящей через нее, можно встретить тождественные точки на одном и том же расстоянии. Центр сферы соответствует центру симметрии этой сферы (рис. 4-2). Некоторые объекты могут иметь несколько плоскостей симметрии,

однако центр симметрии всегда один. Конечно, в ряде случаев, например у левой руки, нет ни плоскости, ни центра симметрии.

Осью симметрии является проходящая через объект ось, поворот вокруг которой на угол $360°/n$ приводит к структуре, совпадающей с первоначальной. Порядок оси определяется значением n. Например, связь С—Н в хлоро-

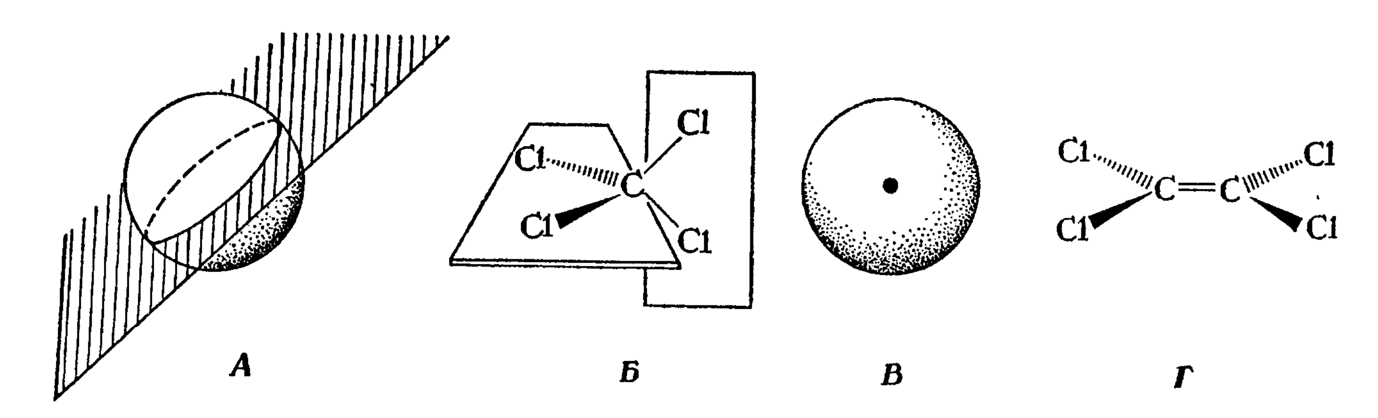
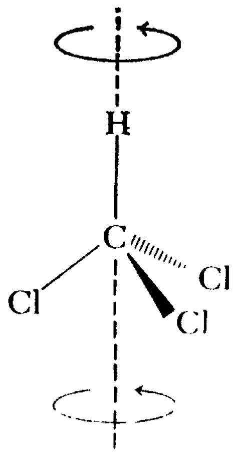


Рис. 4-2. Плоскости и центры симметрии.

А — представлена только одна плоскость симметрии из множества плоскостей симметрии сферы. Б — показаны две из шести взаимно перпендикулярных плоскостей симметрии в молекуле тетрахлорида углерода. В — все плоскости симметрии сферы имеют центр симметрии. Структура Г имеет несколько плоскостей симметрии. Одна из них — «молекулярная плоскость», т. е. плоскость, включающая все атомы молекулы. Все плоскости симметрии в Г имеют центр симметрии.

форме совпадает с осью симметрии 3-го порядка ($n = 3$). Это означает, что вращение на 120°(360°/3) вокруг связи С—Н приводит к структуре, не отличимой от первоначальной.



ось симметрии 3-го порядка
в хлороформе: молекула совмещается
сама с собой
при каждом повороте на 120°

---

1. Найдите плоскость симметрии, центр симметрии или ось симметрии в каждом из следующих объектов:

а) обод колеса
б) яблоко
в) мяч для пинг-понга
г) катушка липкой ленты
д) кусочек мела
е) электрическая лампочка (только стеклянная часть)
ж) батарея для карманного фонаря
з) планета Сатурн

ХИРАЛЬНОСТЬ. Соединение называется **хиральным**, если его молекула существует в виде пары энантиомеров. Свойство соединения существовать в виде пары не совместимых между собой зеркальных изображений называется **хиральностью**. Следовательно, хиральность является необходимым и достаточным условием для существования энантиомеров.

Самый надежный способ установления хиральности молекулы — построение ее модели и зеркального изображения. Далее следует установить, совме-

стимы ли все части обоих объектов между собой. Если они не совмещаются *полностью*, молекула хиральна. Несколько примеров хиральных молекул представлено на рис. 4-3.

Приобретя некоторый навык в изображении трехмерных структур, вы сможете использовать эти изображения для решения вопроса — являются ли две структуры энантиомерами? Это наиболее простой способ установления хиральности вещества. **В общем случае, если молекула не имеет ни**

Хиральные:

1 — C (Cl, H, Br, F); 2 — C (I, D, F, H); 3 — C (H, Br, Cl, O)

Ахиральные:

4 — C (Cl, H, Cl, Br); 5 — C (I, H, F, H); 6 — C (F, Br, F, Br)

Рис. 4-3. Примеры хиральных и ахиральных соединений.

Каждое хиральное соединение имеет энантиомер (на рисунке не изображен). Каждое ахиральное соединение имеет плоскость симметрии (в данном случае это плоскость листа бумаги).

центра симметрии, ни плоскости симметрии, она хиральна. (Хиральные соединения иначе называют «диссимметричными». Термин «асимметрический» относится к хиральным молекулам, у которых нет оси симметрии, как в примерах 1—3 на рис. 4-3.)

О молекуле, не имеющей энантиомеров, говорят, что она **ахиральна.** Ахиральные соединения легко определить по наличию у них плоскости симметрии или центра симметрии. Ряд примеров ахиральных молекул приведен на рис. 4-3.

---

2. Какие из следующих произвольно взятых объектов способны существовать в виде пары энантиомеров?

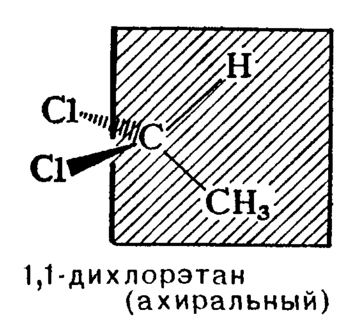
а) катушка ниток
б) катушка без ниток и этикеток
в) бублик
г) витой шнур, соединяющий телефонную трубку с аппаратом
д) раковина
е) винт с круглой головкой
ж) двойное колесо
з) раздвижной гаечный ключ
и) пара ножниц
к) бейсбольный мяч
л) пропеллер

3. а) Пренебрегая другими свойствами поверхности, ответьте, придает ли наличие «красного пятна» планете Юпитер хиральный характер? (Можно считать, что красное пятно фиксировано в одном положении и является круглым.) б) Является ли Земля хиральной? Объясните.

СТРУКТУРЫ, СПОСОБНЫЕ СУЩЕСТВОВАТЬ В ВИДЕ ЭНАНТИОМЕРОВ,—ХИРАЛЬНЫЕ АТОМЫ. *Простейшим способом построения хирального соединения (соединения, способного существовать в виде пары энантиомеров) является размещение четырех различных атомов или функциональных групп вокруг центрального* sp^3*-гибридизованного атома.* Такой атом называют хиральным атомом или «хиральным центром». Несколько пар энантиомеров, имеющих хиральные центры, представлены на рис. 4-4. Как видно из этих примеров, для образования энантиомеров не обязателен тетраэдрический атом *углерода*, энантиомеры могут возникнуть при наличии других центральных sp^3-гибридизованных атомов.

При наличии двух или более одинаковых групп у sp^3*-гибридизованного атома молекула* должна иметь плоскость симметрии и по определению *должна быть ахиральной.* 1,1-Дихлорэтан имеет плоскость симметрии и поэ-

тому ахирален. Он не может иметь энантиомеров. В изображенной ниже формуле метильную группу 1,1-дихлорэтана можно считать сферической или грушевидной. Это упрощение применяется и для других групп, если молекула ахиральна по тем же причинам.

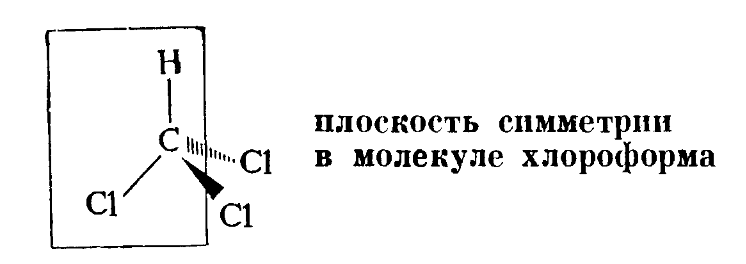


в плоскости симметрии находятся центральный атом, атом водорода и метильная группа

Другой пример — соединение 5 на рис. 4-3. Оно содержит два атома водорода и плоскость симметрии. В соединении 6 на этом же рисунке имеются две пары одинаковых атомов и две плоскости симметрии.

Рис. 4-4. Пары энантиомеров, содержащие хиральный атом. Вертикальные линии изображают зеркало.

Другим примером может служить хлороформ. Каждая плоскость, содержащая фрагмент Cl—C—H, является плоскостью симметрии молекулы. Поскольку хлороформ имеет по крайней мере одну плоскость симметрии, он ахирален и не может иметь энантиомеров.



плоскость симметрии в молекуле хлороформа

СТРУКТУРЫ, СПОСОБНЫЕ СУЩЕСТВОВАТЬ В ВИДЕ ЭНАНТИОМЕРОВ,— ХИРАЛЬНЫЕ АЛЛЕНЫ. Аллен $CH_2=C=CH_2$ является простейшим углеводородом, содержащим кумулированные двойные связи. Ортогональность *p*-орбиталей центрального *sp*-гибридизованного атома углерода в сочетании с необходимостью каждой из этих орбиталей быть параллельной *p*-орбитали одного из внешних sp^2-гибридизованных атомов углерода приво-

дит к тому, что четыре атома водорода расположены в вершинах *косоугольного* тетраэдра.

связи в аллене

геометрия аллена

Сам аллен ахирален, но при замещении атомов водорода на четыре разные группы возникает пара энантиомеров, т. е. молекула становится хиральной. Однако в отличие от правильного тетраэдра *косоугольный* тетраэдр может иметь энантиомеры уже при наличии двух различных групп, если только они не находятся у одного атома углерода. Аллен (заметьте, как название простейшего члена ряда соединений обусловливает название целого класса соединений) с двумя одинаковыми заместителями при одном атоме углерода имеет плоскость симметрии и поэтому должен быть ахиральным. Это иллюстрируется ниже на примерах 2,3-пентадиена и 3-бром-1,1-дихлорпропадиена.

энантиомеры (хиральная структура)

2,3-пентадиен

идентичные (ахиральная структура)

3-бром-1,1-дихлорпропадиен

плоскость симметрии

---

1. Определите, какие из приведенных ниже структур существуют в виде энантиомеров. Укажите центр или плоскость симметрии в остальных структурах.

а) б) в) г)

д) $:\!\overset{\ominus}{-}P(C_2H_5)(CH_3)\!:$ е) $Cl-Si(Cl)(Cl)Cl$

ж) $H_2C=CBr_2$ з) $HBrC=CHBr$

и) $HBrC=C=CHBr$ к) $Br_2C=C=CH_2$

4.3. ПОЛЯРИЗОВАННЫЙ СВЕТ И ОПТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ—ВЛИЯНИЕ ХИРАЛЬНОСТИ НА ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Энантиомеры проявляют одинаковые физические и химические свойства в ахиральных системах. Например, энантиомеры 2-хлорбутана $CH_3CHClCH_2CH_3$ обладают одинаковыми температурами кипения, плотностью, температурами плавления, растворимостью в воде и скоростью реакции хлорирования. *Отличить один энантиомер от другого можно только с помощью «хирального» исследования.* Возвращаясь к нашей аналогии с рукой и перчаткой, мы можем называть правую перчатку хиральным «индикатором», с помощью которого отличают правую и левую руки. Одним из хиральных методов

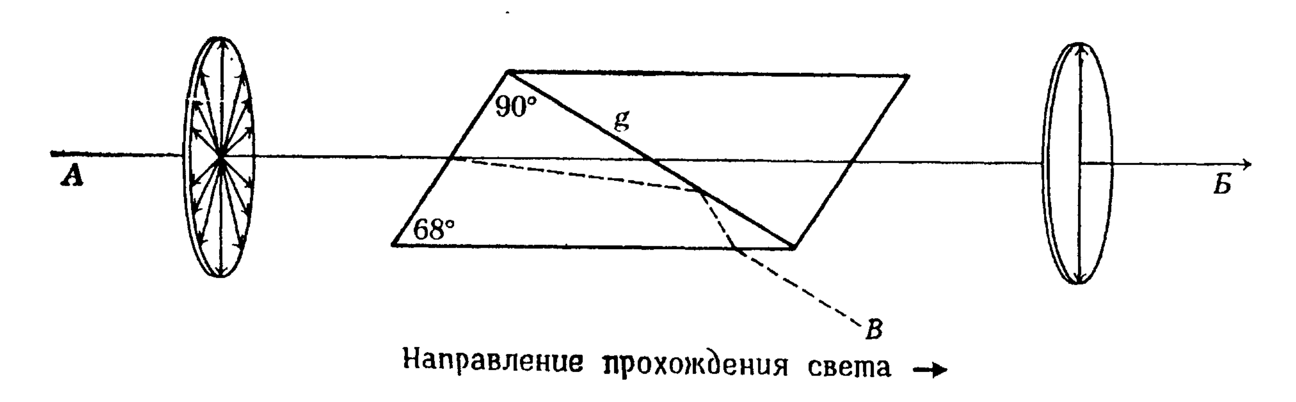


Рис. 4-5. Линейная поляризация света призмой Николя.

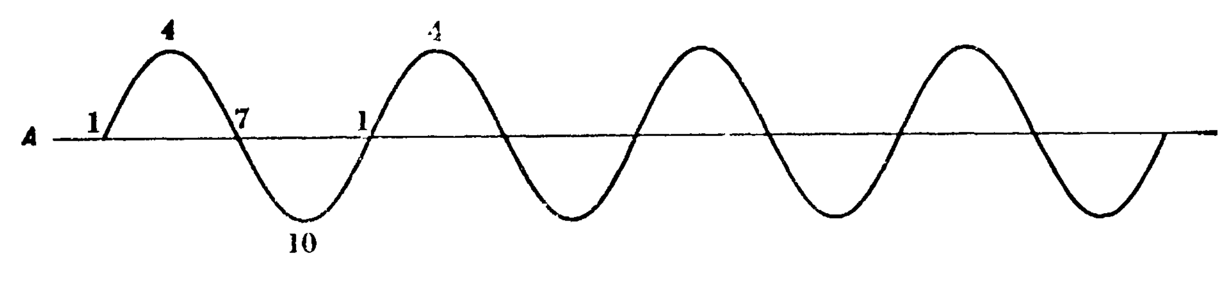
Входящий пучок (*А*) превращен в два луча — «необыкновенный» (*Б*) и «обыкновенный» (*В*). Лучи *Б* и *В* поляризованы, но плоскости поляризации их взаимно перпендикулярны. Плоскость листа бумаги является плоскостью поляризации луча *Б*. Призму Николя вырезают из куска исландского шпата (минерал). Края кристалла обозначены более темными линиями. Два куска разрезанного кристалла склеиваются канадским бальзамом (*g*).

исследования энантиомерных молекул является метод с использованием поляризованного света. Его начали применять для изучения природных энантиомеров еще в начале XIX в.

ПОЛЯРИЗОВАННЫЙ СВЕТ. Обычный свет представляет собой совокупность электромагнитных волн, колебания которых расположены в различных направлениях плоскости, перпендикулярной направлению распространения луча. Если обычный свет пропустить через призму Николя или кусочек поляроида, то возникающий после прохождения свет является *линейнополяризованным* (или *плоскополяризованным*), как показано на рис. 4-5. При этом электрический вектор поляризованного света описывает синусоиду; плоскость, в которой расположена эта кривая, называют *плоскостью поляризации* (рис. 4-6). Мы должны рассмотреть детально природу

плоскополяризованного света для того, чтобы понять, как его можно использовать для различения энантиомеров.

Луч света можно представить как осциллирующий вектор (т. е. периодически колеблющуюся величину). Такой осциллирующий вектор получается



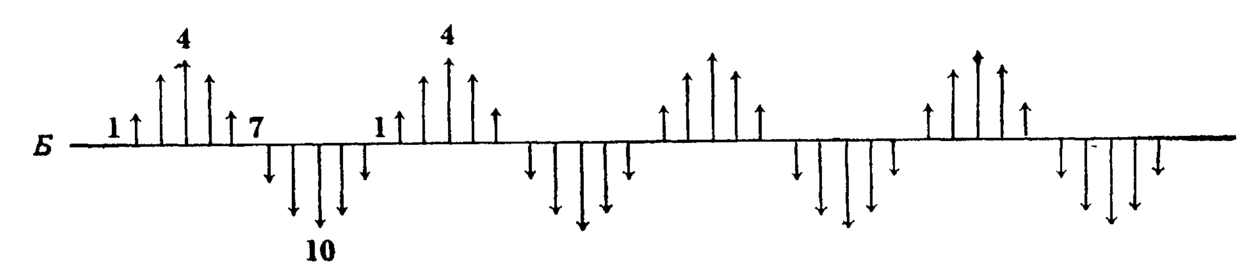


Рис. 4-6. Линейнополяризованный свет.

А — синус волны определен по осцилляции электрического вектора. *Б* — различные амплитуды электрического вектора *А*. Плоскость листа является плоскостью поляризации. Цифры соответствуют результирующим векторам на рис. 4-7, *А*.

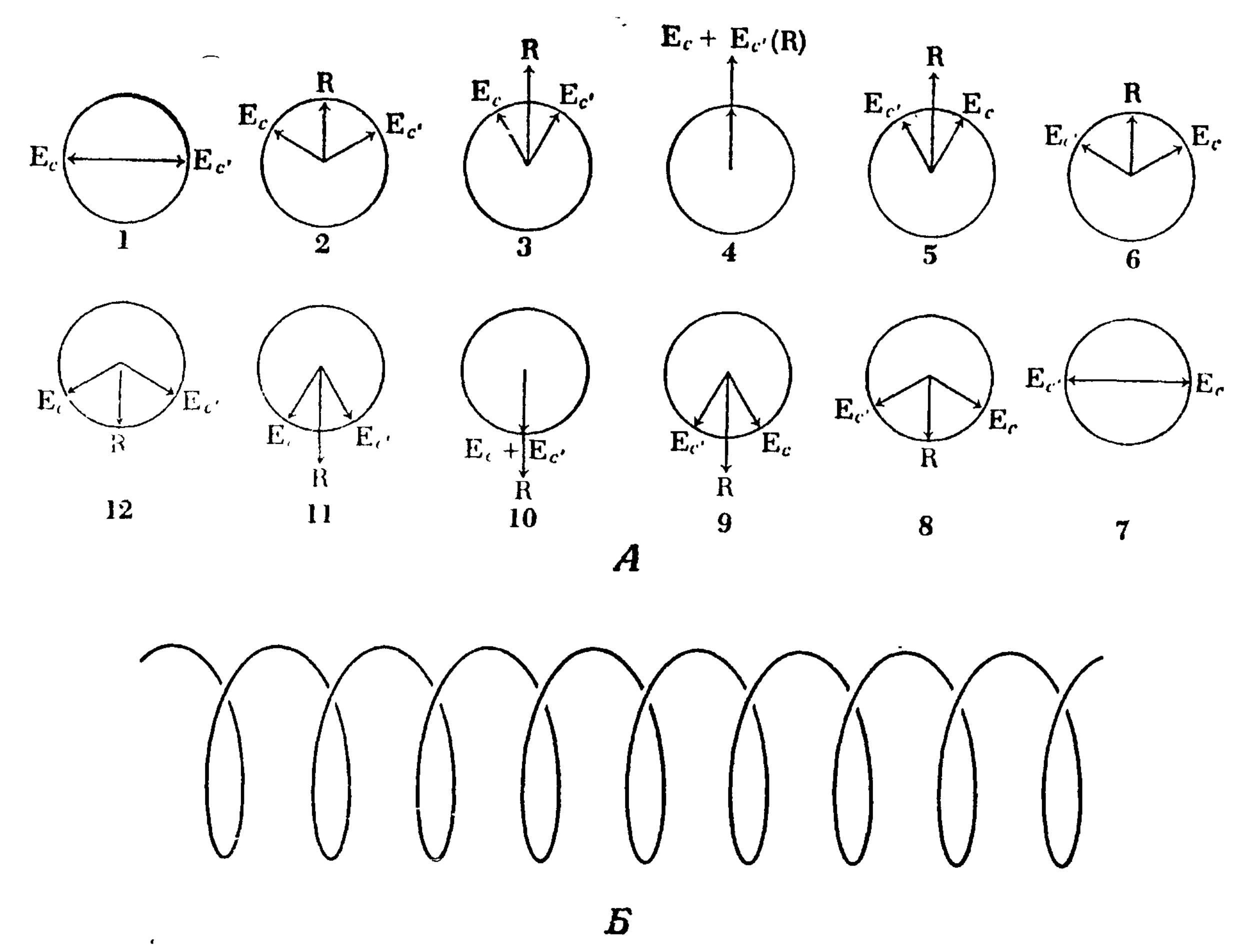


Рис. 4-7. *А* — изображение линейнополяризованного света в виде циркулярнополяризованных компонентов с противоположным вращением (E_c — в направлении часовой стрелки, $E_{c'}$ — против часовой стрелки). Суммарный электрический вектор (R) показан на рис. 4-6. Горизонтальные компоненты всегда компенсируют друг друга, так что суммарный вектор направлен вертикально. Для схем 1 и 7 результирующий вектор равен нулю, поскольку векторы E_c и $E_{c'}$ компенсируют друг друга. *Б* — удлиненная спираль.

сложением двух противоположных векторов, из которых один направлен по часовой стрелке, другой — против (рис. 4-7). Каждый вращательный вектор описывает виток спирали подобно несколько удлиненному

волчку. Однако если волчок и вертится в том же направлении, то векторы циркулярнополяризованного света имеют противоположную хиральность, или вращение, или *спиральность*. Линейнополяризованный свет, таким образом, состоит из левого и правого циркулярнополяризованного света

Когда линейнополяризованный свет проходит через хиральную среду, один из циркулярнополяризованных компонентов замедляется относительно другого. Это явление смещает левый и правый вращательные векторы по фазе и соответственно изменяет ориентацию плоскости поляризации. Эта

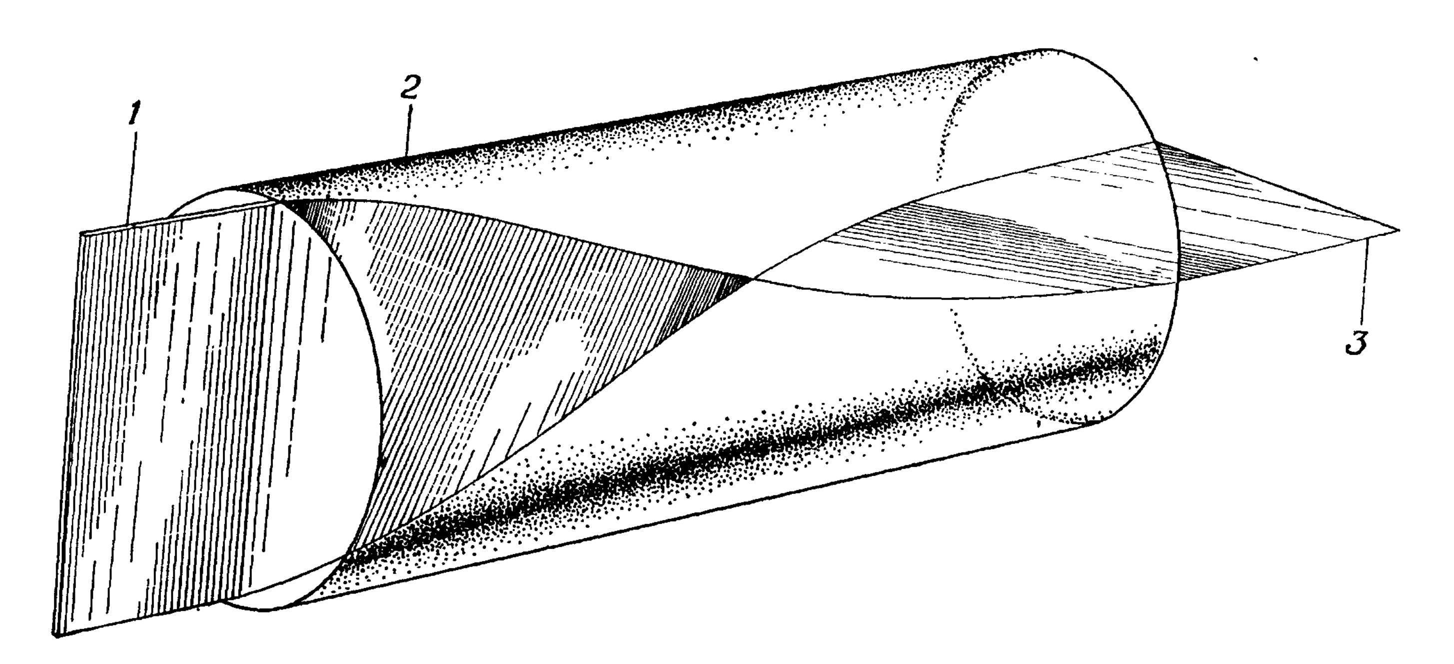


Рис. 4-8. Вращение поляризованного света оптически активным веществом

Когда луч плоскополяризованного света проходит через оптически активное соединение (изображенное на рисунке в виде цилиндра), плоскость поляризации непрерывно смещается. Направление вращения зависит от молекулярной структуры соединения, а угол вращения при данной длине волны является характеристическим для данного соединения. Величина *наблюдаемого* вращения будет зависеть от длины кюветы с образцом (на рисунке это длина цилиндра). Вы можете представить себе эту зависимость, вообразив, что случится с направлением плоскости поляризации, если цилиндр обрезать примерно на середине. *1* — плоскость поляризации; *2* — оптически активный образец; *3* — плоскость поляризации теперь проходит в новом направлении.

плоскость, постоянно измененная относительно направления света при прохождении через среду, выглядит как перекрученная полоса (рис. 4-8). Изменение плоскости поляризации называется **оптическим вращением.**

Направление прохождения света →

1 2 3 4 5

Рис. 4-9. Схема ручного поляриметра.

Монохроматический источник света состоит из света одной длины волны. И анализатор, и поляризатор в большинстве поляриметров представляют собой призмы Николя. *1* — монохроматический источник света; *2* — поляризатор; *3* — трубка с веществом; *4* — анализатор; *5* — глаз наблюдателя.

Способность вещества вызывать оптическое вращение называется **оптической активностью**, а о веществе в таком случае говорят, что оно **оптически активно**.

ПОЛЯРИМЕТР. Инструмент, используемый для измерения величины оптического вращения, называется **поляриметром**. Его основные детали схематически показаны на рис. 4-9. Если две призмы Николя ориентированы относительно друг друга под прямым углом, плоскополяризованный свет из первой призмы («поляризатор») не будет проходить через вторую призму («анализатор»): наблюдатель увидит темное поле, если трубка пустая. Когда в прибор помещают раствор оптически активного соединения или неэквимолярную смесь энантиомеров, происходит оптическое вращение. Анализатор должен быть повернут так, чтобы создаваемая им плоскость поляриза-

ции оставалась перпендикулярной плоскости поляризации света, выходящего из поляризатора, и тогда темное поле сохраняется.

Если для этого требуется осуществить вращение анализатора по часовой стрелке (относительно наблюдателя), вещество называют **правовращающим** и обозначают знаком + или буквой *d*. **Его энантиомер вращает плоскость поляризации на равную величину, но в противоположном направлении.** Это **левовращающий** изомер, обозначаемый знаком — или буквой *l*. Вот некоторые примеры этой номенклатуры, с которой мы уже познакомились: *l*-ментол, *d*-глюкоза, *d*-пенициллин, *l*-амфетамин, (+)-камфора, (+)-ЛСД. В настоящее время отдают предпочтение обозначениям (+) и (—), а не *d* и *l*.

Эквимолярная смесь энантиомеров, не обладающая оптическим вращением, называется **рацемической модификацией.** Обычно ее обозначают (±) или *d,l*. Отсутствие каких-либо приставок перед названием соединения, например 2-хлорбутан, означает рацемическую модификацию, в противном случае говорят: «... оптически активный 2-хлорбутан...»

Для краткости в литературе не изображают обоих энантиомеров, даже если речь идет о рацемической модификации. Так, в приведенном ниже уравнении мы умышленно предлагаем студентам реакцию хлорирования *рацемического* 2-хлорбутана. Однако, учитывая условности в написании формул, которые мы вскоре рассмотрим, новичок может подумать, что речь идет о хлорировании только *одного энантиомера.* Если это не оговорено особо, то следует всегда иметь в виду, что одному энантиомеру всегда соответствует другой энантиомер, т. е. подразумевается рацемическая модификация.

$$CH_3-\underset{\substack{|\\Cl}}{\overset{\substack{H\\|}}{C}}-CH_2-CH_3+Cl\cdot \rightarrow \text{продукты реакции}$$

УДЕЛЬНОЕ ВРАЩЕНИЕ. Величина оптического вращения при определенных условиях выражается в градусах и называется **наблюдаемым оптическим вращением.** Угол вращения α является функцией длины трубки, в которую помещают исследуемое соединение, структуры, концентрации оптически активного вещества, природы растворителя, температуры раствора и длины волны поляризованного света, используемого в опыте. В качестве источника света в большинстве поляриметров применяют D-линию натрия (589 нм).

Обычно **удельное вращение** $[\alpha]_\lambda^t$ определяют по уравнению

$$[\alpha]_\lambda^t = \frac{100\alpha}{lc},$$

где α — наблюдаемое вращение (в градусах), t — температура (°C), λ — длина волны света (как правило, 589 нм — D-линия натрия), l — длина трубки (в дециметрах) и c — концентрация (г вещества на 100 мл раствора).

Из этого уравнения видно, что если длина трубки равна 1 дм и концентрация составляет 1 г/мл, то наблюдаемое оптическое вращение и удельное вращение одинаковы.

Для ряда чистых жидкостей

$$[\alpha]_\lambda^t = \alpha/ld,$$

где d — плотность (в г/мл).

Удельное вращение соединения является константой, используемой для характеристики оптически активных соединений так же, как температуры кипения или плавления применяются для характеристики органических соединений.

Иногда вместо удельного вращения $[\alpha]_D$ пользуются молекулярным вращением $[M]_\lambda^t$, которое вычисляют по формуле

$$[M]_\lambda^t = \frac{[\alpha]_\lambda^t M}{100},$$

где M — молекулярная масса вещества

Задача. Вычислите молекулярное вращение соединения А при следующих условиях.
Раствор А (200 г А в 1000 мл раствора) имеет наблюдаемое вращение 1,03° при 20°С в метаноле в трубке длиной 2 дм. Молекулярная масса А равна 206. Используемая длина волны — D-линия натрия (589 нм).

Решение.

$$[\alpha]_\lambda^{20^\circ} = \frac{100\alpha}{lc},$$

причем $\alpha = 1{,}03°$, $l = 2$ дм, $c = 20$ г/1000 мл $= 0{,}02$ г/мл и $\lambda = 589$ нм (обозначается буквой D в индексе). Отсюда

$$[\alpha]_D^{20^\circ} = \frac{1{,}03}{2\cdot 0{,}02} = \frac{1{,}03}{0{,}04} = 25{,}8°$$

Удельное вращение равно 25,8°.

$$[M]_D^{20^\circ} = \frac{[\alpha]\,M}{100} = \frac{25{,}8\cdot 206}{100} = 53{,}2°$$

Молекулярное вращение равно 53,2°.

---

5. а) Сколько граммов вещества (молекулярная масса 150) с удельным вращением +120° должно быть растворено в соответствующем количестве воды, чтобы получить 100 мл раствора с вращением 0,10°? Используется трубка длиной 1 дм. б) Какой результат получится при длине трубки 2 дм?

ЯВЛЯЕТСЯ ЛИ ХИРАЛЬНОСТЬ ДОСТАТОЧНЫМ УСЛОВИЕМ ДЛЯ ПОЯВЛЕНИЯ ОПТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ? Дочитав эту главу до конца, вы научитесь отличать один энантиомер от другого. Однако предположим, что вы уже знаете, как это делать, идете в лабораторию и делаете то, что, по вашему мнению, должно привести к *расщеплению* (т. е. разделению) энантиомеров метилэтилбутиламина $CH_3(CH_3CH_2)\ddot{N}CH_2CH_2CH_2CH_3$. Вы будете разочарованы, что ни одно из веществ, полученных вами в лаборатории, не обнаруживает ни малейших признаков оптической активности. Вы снова проверяете себя: раз вокруг азота имеется четыре разных заместителя (CH_3, CH_2CH_3, $CH_2CH_2CH_3$ и неподеленная пара электронов), которые образуют тетраэдр, то такая хиральная структура должна расщепляться на энантиомеры. Бесплодность ваших длительных попыток получить оптически активный амин желаемого типа и отсутствие публикаций на эту тему могут привести вас к ошибочному заключению, что наличие sp^3-гибридизованного атома с четырьмя различными заместителями вокруг него является недостаточным условием для появления оптической активности.

Невозможность получить оптически активный метилэтилбутиламин вызвана *конфигурационной нестабильностью* азота в этом соединении. Иначе говоря, один энантиомер быстро превращается в другой. В результате этой конверсии из одного изомера получается рацемическая модификация, т. е. процесс сопровождается самопроизвольной рацемизацией.

Таким образом, *оптическая активность возможна лишь тогда, когда соединение хирально* и *конфигурационно устойчиво*. О веществе, которое не вращает плоскость поляризации ни при каких условиях, говорят, что оно оптически неактивно. Метилэтилбутиламин оптически неактивен, так как образует только рацемические модификации.

Итак, *два обстоятельства могут обусловливать оптическую неактивность*. Первое: вещество может быть оптически неактивно просто в силу его ахиральности. Второе: вещество может состоять из эквимолярной смеси энантиомеров, а такая смесь оптически неактивна, если даже сами молекулы хиральны.

Какие типы соединений являются конфигурационно устойчивыми или неустойчивыми? Как правило, трехвалентные атомы второго периода периодической системы в целом конфигурационно неустойчивы, и, если эти атомы

Рис. 4-10. Инверсия пирамиды в простейших замещенных соединениях элементов второго периода периодической системы.

Переходное состояние каждой реакции содержит плоский ахиральный sp^2-гибридизованный центральный атом. Оба уравнения подтверждают то положение, что *любая* реакция, протекающая через ахиральное переходное состояние (или промежуточное соединение), должна привести к оптически неактивному продукту.

являются хиральными центрами молекул, все попытки получить один из энантиомеров приводят к рацемату. Этим и объясняется, почему не могут быть получены простые оптически активные амины или карбанионы $RR'R''C{:}^{\ominus}$. Рацемизация этих соединений обязательно должна проходить через плоскую ахиральную промежуточную форму (рис. 4-10).

Если неподеленная пара электронов участвует в образовании связи, что мешает молекуле «выворачиваться», образующийся ион аммония $R_4N^{\oplus}$ конфигурационно устойчив и, если он хирален, его можно разделить на энантиомеры. Эти рассуждения подтверждаются конфигурационной стабильностью замещенных аммониевых катионов ($RR'R''R'''\overset{\oplus}{N}$).

Конфигурационную устойчивость иногда называют *оптической устойчивостью* в отличие от изменения оптического вращения, которое сопровождает обращение конфигурации.

ПРОЕКЦИИ ФИШЕРА. Для изображения трехмерного объекта в плоскости двух координат хиральный центр рисуют с четырьмя связями, образующими друг с другом прямые углы. Вертикальные линии изображают проекцию на плоскость заместителей, находящихся за плоскостью бумаги, в то время как горизонтальные линии — это проекция заместителей, находящихся перед наблюдателем, центральный атом находится в плоскости бумаги. Это изображение напоминает галстук, завязанный вокруг шеи.

два способа изображения с помощью „клиньев"

проекция Фишера

один энантиомер 1-бром-1-хлорэтана

Проекция Фишера очень похожа на соответствующую структурную формулу. Однако фишеровская проекция дает представление о специфической трехмерной структуре, а структурная формула не может быть использована в стереохимии. Чтобы не было путаницы между этими формулами, надо запомнить следующее: *центральный атом углерода в проекции Фишера обычно не изображается, а его обозначает точка пересечения вертикальной и горизонтальной линий**. Если хиральным центром является не углерод, а другой атом, то его нужно изображать как в проекции Фишера, так и в структурной формуле.

Одно обстоятельство часто ускользает от внимания новичков: то, что вещество может иметь множество вполне допустимых проекций Фишера. Это вызвано тем, что на трехмерную структуру можно смотреть с различных позиций и поэтому видеть определенные связи то горизонтальными, то вертикальными. Проиллюстрируем сказанное, нарисовав три допустимые проекции Фишера одного энантиомера 1-бром-1-хлорэтана. (Напомним, что горизонтальными линиями в этой проекции обозначена связь между наблюдателем и структурой, т. е. «банты» от «галстука-бабочки».)

позиция наблюдателя	проекция Фишера
а (в плоскости H—C—Br)	
б (в плоскости H—C—CH_3)	
в (в плоскости Br—C—Cl)	

Если в проекции Фишера поменять местами две соседние группы, то получим зеркальное изображение исходного соединения. Это показано ниже

* Некоторые химики решительно отказываются от написания центрального атома, другие, наоборот, пишут его. Американское химическое общество сделало заявление: «В проекциях Фишера асимметрический атом углерода помещается...» (Nomenclature of Organic Compounds, eds. J. H. Fletcher, O. C. Dermer, R. B. Fox, American Chemical Society, Washington, 1974, p. 110.) К сожалению, такое написание центрального атома делает более трудным отличие структурных формул от проекций Фишера.

на примере глицеринового альдегида. Что получится при перестановке двух заместителей, находящихся под углом 180° в проекции Фишера?

меняют местами H и CHO

(+)-глицериновый альдегид

(−)-глицериновый альдегид

Зеркальное изображение начальной структуры получается при повороте проекции Фишера в плоскости бумаги на 90 или 270°, но не при вращении на 180°, поскольку последнее просто приводит к первоначальной структуре. Снова продемонстрируем это на примере глицеринового альдегида.

поворот на 90°

(+)-глицериновый альдегид

(−)-глицериновый альдегид

поворот на 180°

(+)-глицериновый альдегид

поворот на 270°

(−)-глицериновый альдегид

Используя трехмерные проекции, например клиновидные, мы покажем, что зеркальное изображение первоначальной структуры (в общем виде Cab-xy) *можно получить, поменяв местами любые два заместителя у хирального центра.*

x и y меняют местами

энантиомеры

6. Нарисуйте фишеровские проекции следующих соединений:

а) б) г) д) ж) з)

в) D—C(H)(Cl)—CH_3 *е)* Br—C(H)(D)—CH_3

7. Преобразуйте следующие проекционные формулы Фишера в соответствующие клиновидные проекции. Какие из них являются идентичными?

а) Cl сверху, H снизу, CH_3 слева, Br справа *б)* Br сверху, H снизу, CH_3 слева, Cl справа *в)* Cl сверху, H снизу, Br слева, CH_3 справа

г) Br сверху, H снизу, Cl слева, CH_3 справа *д)* Br сверху, CH_3 снизу, H слева, Cl справа *е)* H сверху, CH_3 снизу, Cl слева, Br справа

4.4. КОНФИГУРАЦИЯ

ОТНОСИТЕЛЬНАЯ И АБСОЛЮТНАЯ КОНФИГУРАЦИЯ. Поляриметр определяет знак вращения, но не указывает, *какой* энантиомер из пары имеет *такое* вращение. Например, какая из представленных ниже структур А и Б является L-2-бутанолом*? Чтобы ответить на этот вопрос, надо определить *абсолютную конфигурацию*, т. е. истинное расположение вокруг хирального центра в молекуле L-2-бутанола.

А: H_3C, H, OH, H_5C_2 вокруг C Б: CH_3, HO, H, C_2H_5 вокруг C

А *Б*

Удивительно, что только в 1951 г. впервые была установлена конфигурация хирального соединения. Именно в этом году Бийо с сотрудниками определил абсолютную конфигурацию натрий-рубидиевой соли (+)-винной кислоты. До этого (+)-глицериновому альдегиду произвольно была приписана такая абсолютная конфигурация, как было показано выше. После 1951 г. этот произвольный выбор нашел свое подтверждение, и, основываясь на знании одной абсолютной конфигурации, стало возможным проверить правильность отнесения других соединений относительно этого стандарта.

Часто достаточно показать, что два (или несколько) соединения имеют одну и ту же **относительную конфигурацию**, т. е. три общих заместителя вокруг хирального центра одинаково ориентированы в пространстве относительно четвертого заместителя. Это продемонстрировано на рис. 4-11 на примере гипотетических соединений *Cabxy* и *Cabxz*. Ряд приведенных ниже соединений имеет одну и ту же относительную конфигурацию.

Br—C(H)(H_3C)—C_2H_5 HO—C(H)(H_3C)—C_2H_5 CH_3O—C(H)(H_3C)—C_2H_5 D—C(H)(H_3C)—C_2H_5 **все соединения имеют одну и ту же относительную конфигурацию**

---

* Для обозначения конфигураций приняты прописные латинские буквы D и L.— *Прим. ред.*

Нельзя заранее установить отношение между знаком вращения соединения и его конфигурацией: два соединения с одной и той же относительной конфигурацией могут иметь противоположные знаки вращения и, наоборот, сходные соединения с одним и тем же знаком вращения могут иметь противоположные относительные конфигурации.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АБСОЛЮТНОЙ КОНФИГУРАЦИИ ПО СИСТЕМЕ КАНА — ИНГОЛЬДА — ПРЕЛОГА. Поскольку знак вращения не выражает абсолютной конфигурации, а изображение трехмерной структуры часто

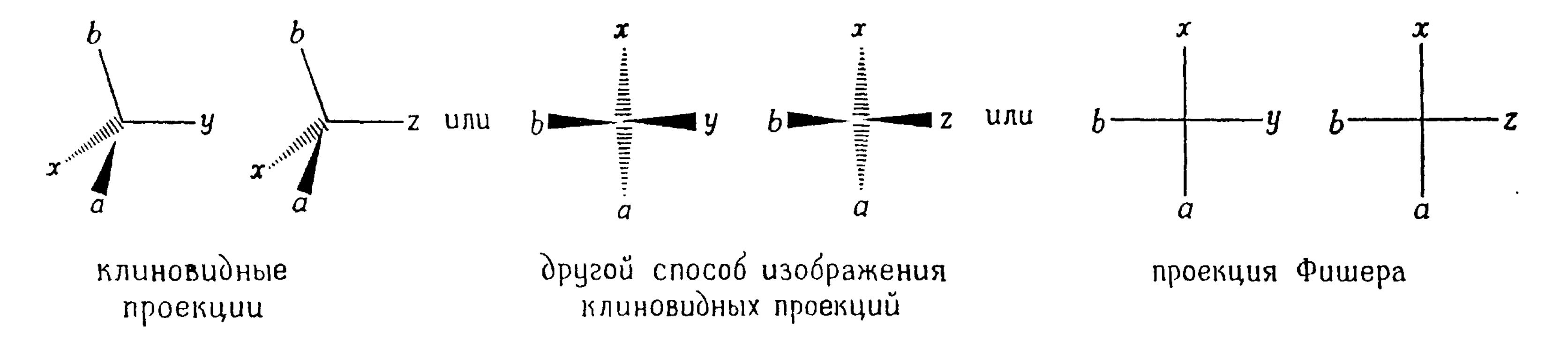


Рис. 4-11. Способы изображения соединений с одной и той же относительной конфигурацией.

неудобно, необходимо было найти способ для выражения абсолютных конфигураций. Наиболее применимым оказался метод, предложенный К. Ингольдом, Р. Каном и В. Прелогом.

По системе номенклатуры **Кана — Ингольда — Прелога**, называемой R, S-системой, хиральность молекулы рассматривается и описывается как

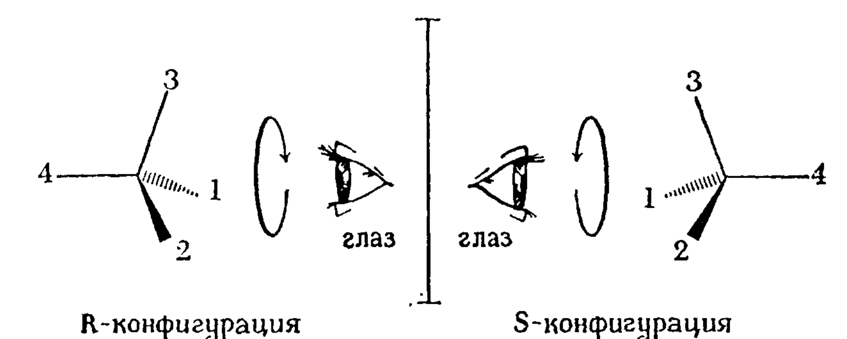


Рис. 4-12. Определение абсолютной конфигурации хирального центра после установления старшинства заместителей.

совокупность ее хиральных центров. Хиральный атом, как правило, является причиной хиральности молекулы, и мы будем прежде всего определять абсолютные конфигурации вокруг хиральных атомов*.

R,S-Система основана на определении старшинства заместителей вокруг хирального центра согласно «правилу старшинства». По этому правилу четыре заместителя получают номера, 1, 2, 3 или 4 (заместитель под номером 1 имеет высший порядок). Надо мысленно сконструировать треугольник из групп 1, 2 и 3 и представить четвертую группу (поместив ее позади хирального центра) за этим треугольником**. Если при движении по часовой стрелке вокруг оси, соединяющей хиральный центр с 4-м заместителем, сохраняется последовательность 1 → 2 → 3, конфигурация хирального центра определяется как R (от латинского rectus — правый). Если старшинство заместителей понижается в том же порядке при движении против часовой стрелки, система имеет конфигурацию S (от латинского sinister — левый). *Энантиомерные хиральные центры обозначаются* R и S, как показано на рис. 4-12. Рацемическую модификацию обозначают **R,S.**

* Более детальное обсуждение этого вопроса вы найдете в *Cahn R. S.*, J. Chem. Ed., 41, 116 (1964), *Eliel E.L.*, J. Chem. Ed., 48, 163 (1971). Обширные таблицы отнесения групп по старшинству и обсуждение правил последовательности вы найдете в *Fernelius W. C.*, *Loening K.*, *Adams R. M.*, J. Chem. Ed., 51, 735 (1974).

** Четвертая группа должна быть самой младшей.— *Прим. ред.*

Обозначения R и S добавляют к названию соединения в качестве приставок и заключают их в скобки. Так, энантиомерами 1-бром-1-хлорэтана являются (R)-1-бром-1-хлорэтан и (S)-1-бром-1-хлорэтан. Их рацемическая модификация обозначается (R,S)-1-бром-1-хлорэтан.

Согласно **правилу старшинства**, наиболее существенным является следующее:

1. Атом с бо́льшим атомным номером является старшим (т. е. имеет относительное старшинство) относительно атома с меньшим атомным номером.

2. Большее массовое число имеет преимущество перед меньшим. Этот пункт относится к изотопам.

3. Несвязанные электроны уступают старшинство атомам и имеют более низкий порядок, чем, например, атом водорода.

---

8. Расположите следующие группы в порядке уменьшения старшинства:

а) —H, —Cl, —Br

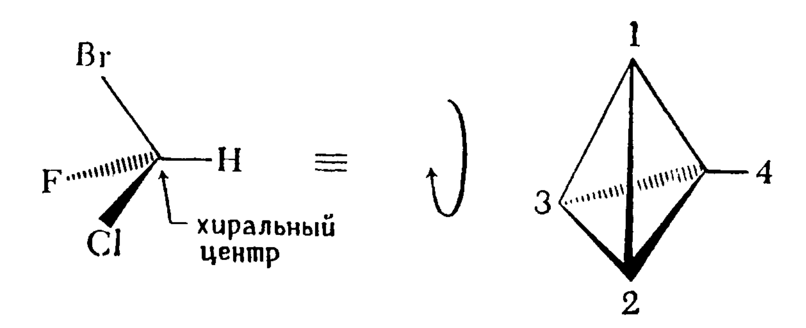
б) —I, —S, —N

в) —^{3}H, —^{1}H, —^{2}H

г) —Br, —H, —Sn, неподеленная пара электронов

д) —F, —Cl, —Br, —I

Определим с помощью этого метода абсолютную конфигурацию энантиомера бромфторхлорметана, изображенного ниже:



Начиная с хирального центра, исследуем четыре связи, установив старшинство заместителей по правилу 1. Последовательность старшинства заместителей будет Br > Cl > F > H. Таким образом, этот энантиомер будет (R)-бромхлорфторметаном. *Конечно, это ничего не говорит об оптическом вращении данного энантиомера. Знак и величина оптического вращения должны быть определены экспериментально.*

Большинство хиральных центров будет иметь, как минимум, два связанных с ним идентичных атома; обычно это атомы углерода. В таком случае для определения их старшинства необходимо рассмотреть эти вторые атомы углерода и старшим из них будет тот заместитель, в котором следующий связанный с ним атом будет иметь больший атомный номер, и т. д.

Рассмотрим энантиомер 3-бром-2-метилпентана, показанный ниже. Начинаем от хирального атома углерода двигаться к первому слою атомов в следующем порядке: Br, **C**, **C**, H. Согласно правилу старшинства, бром имеет старший порядок, равный 1, водород — низший, равный 4. *Но как определить разницу между этильной и изопропильной группами? Они связаны с центральным атомом через атомы углерода, поэтому для установления старшинства мы должны рассмотреть заместители у этих атомов углерода. Двигаясь от атома углерода, выделенного жирным шрифтом, находим самый старший заместитель и далее определяем старшинство остальных. Эта же процедура повторяется в отношении другого атома углерода, выделенного*

жирным шрифтом. Так, для каждого атома углерода в разветвлении мы находим (в порядке уменьшения старшинства): С, Н и Н (этильной группы) и С, С и Н (изопропильной группы). Сравнивая эти группы между собой, мы видим, что углерод из изопропильной группы старше водорода этильной группы. Поэтому этильная группа имеет более низкий порядок, чем изопропильная. Таким образом, последовательность заместителей в порядке старшинства вокруг хирального атома будет следующей: Br = 1, изопропил = = 2, этил = 3 и Н = 4

3-бром-2-метилпентан

хиральный центр

порядок старшинства в этильной и изопропильной группах

Итак, определив старшинство всех заместителей вокруг хирального центра, мы устанавливаем, что абсолютная конфигурация хирального центра **R**, и, следовательно, соединение можно назвать (**R**)-3-бром-2-метилпентаном.

$2(CH(CH_3)_2)$, $(H)4$, $3(C_2H_5)$, $(Br)1$

или

наблюдатель

направление взгляда

определение R-конфигурации

---

9. Расположите следующие группы в порядке уменьшения старшинства:
   а) $-H$, $-CH_3$, $-C_2H_5$, $-C(CH_3)_3$, $-CH(CH_3)_2$
   б) $-CH_2CH_2CH_3$, $-CH_2CH(CH_3)_2$, $-CH(CH_2CH_3)_2$
   в) $-CH(CH_3)CH_2CH_3$, $-C(CH_3)_2CH_2CH_2CH_3$, $-C(CH_3)_2CH_2CH_3$

Теперь определим абсолютную конфигурацию стереоизомера 5-метокси-2,4-диметил-3-гептанола:

А, Б

5-метокси-2,4-диметил-3-гептанол

При хиральном центре наинизший порядок старшинства имеет **Н**, а мы должны установить старшинство CH_3-группы и групп **А** и **Б**.

А Б

Начиная от центральных атомов C_1 (фрагмент А) и C_1 (фрагмент Б), обсчет можно вести в направлении *или* к водороду, *или* к атомам углерода C_2 (А) и C_2 (Б), *или* к атомам кислорода O (А) и O (Б). Последнее направление является более правильным, так как, согласно правилу, из каждой точки разветвления следует считать в направлении атома с большей атомной массой. Поскольку оба кислорода одинаковы по старшинству, мы продолжаем обсчет к водороду от O (А), но к C_4 (Б) от O (Б). Так как углерод старше водорода, группа **Б** старше группы **А**. Метильная группа имеет меньший порядок старшинства, чем группа **А** или **Б**. Соединение, таким образом, имеет абсолютную конфигурацию **R**.

абсолютная конфигурация R

старшинство заместителей в 5-метокси-2,4-диметил-3-гептаноле

Для определения старшинства кратных связей эти связи должны быть «преобразованы». Это преобразование заключается в том, что каждый атом, участвующий в образовании кратной связи, дополняется соответствующими заместителями до четырех, при этом пара электронов считается одним из них. В приведенных ниже трех примерах показано, как преобразуются углерод-углеродная двойная связь, двойная связь углерод — кислород и тройная связь углерод — азот. В каждом примере атомы, участвующие в образовании кратной связи, отмечены жирным шрифтом, а дополняющие атомы обведены кружком.

Первоначальная функциональная группа — Расширенный вариант

репликация атомов

репликация атомов

репликация атомов

Также преобразовывают функциональные группы, чтобы установить порядок их старшинства по правилу 1. Например, порядок старшинства для групп CO_2H, CHO, CH_2OH уменьшается в той последовательности, как они написаны; при этом две первые группы рассматриваются в преобразованном виде (третья группа не нуждается в преобразовании, поскольку она не содержит кратных связей):

```
   O—C              O—C          O—H
   |                |            |
 —C—O             —C—O         —C—H
   |                |            |
   O—H              H            H
```

преобразованная $—CO_2H$ преобразованная —CHO $—CH_2OH$

---

10. Расположите следующие группы в порядке уменьшения старшинства:

а) $—CH{=}CH_2$, $—C(CH_3){=}CH_2$, $—CH{=}CHCH_3$

б) $—C{\equiv}CH$, $—C(CH_3)_3$, $—CH_2CH_2CH_2C(CH_3)_3$

в) $—OCH_3$, $—CH_2OH$, $—CH_2OCH_3$, $—CH_2SH$

г) $—C(=O)OH$, $—C(=O)OCH_3$, $—CH(OCH_3)_2$

Опишем в R,S-системе уже известную нам конфигурацию (+)-яблочной кислоты ($HO_2CCH_2CH(OH)CO_2H$), содержащей две карбоксильные группы у хирального центра. Наименьший порядок имеет атом водорода (4), группа OH является старшей (1). Углерод карбоксильной группы связан с тремя атомами кислорода (после преобразования группы C=O), в то время как старшим атомом, связанным с атомом углерода метиленовой группы, является только атом углерода. Согласно правилу 1, карбоксильная группа $—CO_2H$ старше группы $—CH_2CO_2H$ (обозначены цифрами 2 и 3 соответственно). Поскольку названия (**R**)-яблочная и (+)-яблочная кислота равнозначны, название (+)-(**R**)-яблочная кислота будет наиболее точным, так как отражает одновременно и вращение и абсолютную конфигурацию.

```
   O    O—H
    \\ /
     C                    2
     ⋮                    ⋮
 H ◄—C—► OH      ≡     4 ◄—+—► 1
     ⋮                    ⋮
    CH2                   3
     |
     C
    / \\
 H—O    O
```

(+)-яблочная кислота (+)-(R)-яблочная кислота

---

11. Энантиомер (+)-яблочная кислота содержится во многих фруктах, откуда и название «яблочная кислота». а) Нарисуйте трехмерную структуру яблочной кислоты. б) Каков ее знак вращения? в) Какова ее абсолютная конфигурация?

Серин $HOCH_2CH(NH_2)CO_2H$, содержащий аминогруппу (NH_2) рядом с карбоксильной, является представителем класса аминокислот. Аминокислоты чрезвычайно важны и будут подробно описаны в гл. 25. Отметим толь-

ко, что белки представляют не что иное, как продукты поликонденсации аминокислот, а специфические белки, называемые ферментами, контролируют все превращения, происходящие в организме человека.

NH_2, C, CH_2OH, H, CO_2H
(−)-серин

CH_2OH; H—C—NH_2; CO_2H
(−)-серин (проекция Фишера)

R; H—C—NH_2; CO_2H
общая структура природных аминокислот

Мы можем определить абсолютную конфигурацию (—)-серина, расположив заместители вокруг хирального центра по старшинству в R,S-системе: $—NH_2 > —CO_2H > —CH_2OH > —H$. Отсюда следует, что (—)-серин имеет абсолютную S-конфигурацию.

H_2N, C, CH_2OH, CO_2H, H ≡ 1, 3, C, 2, 4
(S)-серин
S-конфигурация

Почти все алкильные группы (R в приведенной общей формуле аминокислоты) в природных аминокислотах имеют меньший порядок старшинства, чем карбоксильная группа, но больший, чем атом водорода. Так как практически все природные аминокислоты хиральны и относительная конфигурация этого хирального центра у них одна и та же, можно предположить, что все они имеют абсолютную конфигурацию S. Правильность этого предположения подтверждается на примерах структур (+)-валина, (—)-лейцина и (—)-фениланина, входящих в состав всех белков (см. задачу 41).

$CH(CH_3)_2$; H—C—NH_2; CO_2H
(+)-валин

$CH(CH_3)_2$; CH_2; H—C—NH_2; CO_2H
(−)-лейцин

$CH_2—C_6H_5$; H—C—NH_2; CO_2H
(−)-фенилаланин

---

12. Определите абсолютные конфигурации всех хиральных центров в соединениях, указанных в задачах 6 и 7 в этой главе.

13. Определите абсолютные конфигурации хиральных центров следующих соединений:

а) Cl; H_5C_2—C—CH_2CH_2Cl; CH_2CHCl_2

е) H; HO—C—$CH{=}CHCH_3$; $CH(CH_3)_2$

б) Cl; H_5C_2—C—CCl_2CH_3; CH_2CHCl_2

ж) CH_2CH_3; $CH_2{=}CH$—C—$CH{=}CHCH_3$; $C(CH_3){=}CH_2$

в) H_5C_2—C(Br)(—$CH(CH_3)_2$)—$CH_2CH(CH_3)_2$

з) HC≡C—C(H)(—C≡N)—$C(CH_3)=CH_2$

г) H—C(D)(—$CH_2CH_2OCH_3$)—CH_2CO_2H

и) $HO-C_6H_4-CH_2$—C(H)(—NH_2)—CO_2H

тирозин

д) H—C(OCH_3)(—OH)—CH_2OH

4.5. СОЕДИНЕНИЯ С НЕСКОЛЬКИМИ ХИРАЛЬНЫМИ ЦЕНТРАМИ*

Сколько стереоизомеров у соединения с двумя хиральными центрами, каждый из которых имеет одинаковый набор заместителей? Для того чтобы ответить на этот вопрос, нам не обязательно знать, какие конкретно группы в соединении *Cabx*—*Cabx* связаны с хиральными центрами. Обозначим хиральные центры и связанные с ними группы буквами G_R и G_S (индексы указывают абсолютную конфигурацию). Тогда мы можем представить четыре следующие комбинации:

1	2	3	4
G_R—G_R	G_S—G_S	G_R—G_S	G_S—G_R

Соединения 1 и 2 являются энантиомерами, в то время как структуры 3 и 4 идентичны, поэтому нам предстоит рассмотреть только структуры 1, 2 и 3. Энантиомеры 1 и 2 представляют собой стереоизомеры соединения 3, поскольку они отличаются от него только конфигурацией хирального центра. Отношения между соединениями 1 и 3 или 2 и 3 называются *диастереомерными*, а соединения 1 и 3 (или 2 и 3) представляют собой диастереомеры. *Иными словами, стереоизомеры, которые не являются энантиомерами, называются* **диастереомерами**.

G_R—G_R (1) | G_S—G_S (2)
пара энантиомеров, D,L-форма

G_R—G_R (1) G_R—G_S (3)
пара диастереомеров

Пару энантиомеров 1 и 2 называют D,L-формами, а соединение 3 представляет собой *мезо*-форму. *мезо*-Форма оптически неактивна, в то время

* Такие соединения иногда называют «классическими диастереомерами».

как **1** и **2** хиральны и поэтому обладают оптической активностью. Оптическое вращение соединений **1** и **2** будет одинаково по величине, но противоположно по знаку. Сказанное можно проиллюстрировать на примере винной кислоты:

$HOOC-CH(OH)-CH(OH)-COOH$

винная кислота

Ниже изображены клиновидные проекции D-, L- и *мезо*-винных кислот, каждая в заслоненной конформации. Эти заслоненные конформации выбраны потому, что фишеровская проекция одной из них (показана ниже) часто используется на практике. Указаны также абсолютные конфигурации хиральных центров в R,S-системе:

D-винная кислота L-винная кислота

энантиомеры

мезо-винная кислота

Опишем D-, L- и *мезо*-винную кислоты с помощью R,S-системы. Для этого требуется лишь пронумеровать углеродный скелет (как показано в проекции Фишера) и использовать эти номера для отнесения хиральных центров к R- или S-конфигурации.

D-винная кислота *соответствует* (2R, 3R)-винной кислоте
L-винная кислота *соответствует* (2S,3S)-винной кислоте
мезо-винная кислота *соответствует* (2R,3S)-винной кислоте (см. задачу 42)

Одним из отличительных признаков *мезо*-формы винной кислоты (как и любых *мезо*-форм) является наличие в клиновидных проекциях и в проекциях Фишера плоскости симметрии. В D- и L-винных кислотах, а также в каких-либо других D,L-формах плоскость симметрии отсутствует.

плоскость симметрии

Однако следует предупредить, что не обязательно в каждой клиновидной проекции или в проекции Фишера мезо-форма имеет плоскость симметрии. Мы снова используем *мезо*-винную кислоту в качестве примера, подтверж-

дающего это положение.

$$\mathrm{HO_2\overset{1}{C}\diagdown\overset{2}{C}(H)(HO)-\overset{3}{C}(OH)(\overset{4}{C}O_2H)(H)}$$

$$\begin{array}{c} CO_2H \\ H - \overset{1}{\underset{2}{|}} - OH \\ HO_2\underset{4}{C} - \underset{3}{|} - H \\ OH \end{array}$$

конформация проекция Фишера
мезо-винной кислоты, в которой нет плоскости симметрии

L-Винная кислота («неприродная винная кислота») и D-винная кислота («природная винная кислота») являются энантиомерами, поэтому их ахиральное окружение одинаково. *мезо*-Винная кислота («нерасщепляемая винная кислота») диастереомерна по отношению к обеим, и поэтому ее свойства отличаются от свойств этих форм (табл. 4-1). *Этого различия в свойствах и следовало ожидать, поскольку диастереомеры — разные вещества*!

Таблица 4-1

Сравнение свойств винных кислот [a]

Винная кислота	$[\alpha]_D^{20}$ (H_2O), град	Т. пл., °С
L	−11,98	168—170
D	+11,98	168—170
мезо	0,00	140
D,L	0,00	206

[a] Более подробно см. Merck Index, 9th Edition, 1976, p. 1174.

Интересно отметить, что в табл. 4-1 появляется четвертая строка, так называемая D,L-винная кислота («расщепляемая винная кислота» — виноградная кислота). Обозначение D,L указывает на рацемическую модификацию, отличную от простой смеси энантиомеров. Четкая температура плавления и ряд других свойств свидетельствуют о том, что D,L-винная кислота *в твердом состоянии* — индивидуальное соединение. Такое соединение называют *рацематом*. Однако невозможно предсказать, будет ли данная рацемическая модификация рацематом в твердом состоянии.

Образование рацемата может наблюдаться и тогда, когда соединение содержит только один хиральный центр, как, например, у молочной кислоты (табл. 4-2). (Почему невозможна *мезо*-молочная кислота?)

$$\mathrm{CH_3-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-C\!\!\begin{array}{l}{\nearrow}O\\ \searrow OH\end{array}}$$

молочная кислота

ПОЧЕМУ МЕЗО-ВИННАЯ КИСЛОТА ОПТИЧЕСКИ НЕАКТИВНА?

Лучше всего это объясняется тем, что в растворе *мезо*-винная кислота находится в виде смеси пар энантиомеров, каждая из которых поровну представлена D- и L-формой. Поэтому суммарное оптическое вращение каждой пары равно нулю. Эти D- и L-формы являются энантиомерными конформа-

Таблица 4-2

Сравнение свойств молочных кислот

Молочная кислота	$[\alpha]_D^{22}$ (H_2O), град	Т. пл., °C
L	−2,6	53
D	+2,6	53
D,L	0,00	17

циями и демонстрируют явление *конформационной энантиомерии*. Диаграмма на рис. 4-13 показывает, как одна из форм *мезо*-винной кислоты в заслоненной конформации может дать равное количество своего конформационного энантиомера.

Рис. 4-13. Конформационные энантиомеры *мезо*-винной кислоты.

В направлении *1* фрагмент В повернут на 90°; в направлении *2* такое вращение на 90° претерпевает фрагмент А. Получающиеся соединения 1 и 2 представляют собой пару энантиомерных конформеров. Этот же принцип применим для любого вращения вокруг центральной связи.

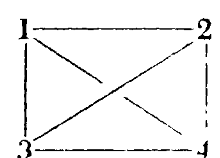
ТРЕО- И ЭРИТРО-ФОРМЫ. У винной кислоты имеются два хиральных центра с одними и теми же заместителями, т. е. это тип молекулы C*abx*—C*abx*. Как уже было показано, такие молекулы будут существовать как D, L-пара и *мезо*-форма. В силу конфигурационной устойчивости атома углерода с четырьмя заместителями надо полагать, что D- и L-формы не будут превращаться друг в друга. Аналогично *мезо*-форма не должна превращаться ни в D-, ни в L-форму.

Расширим наше обсуждение диастереомеров и стереоизомерии на примерах соединений общей формулы C*abx*—C*aby*. Начнем, как всегда, с общих рассуждений. Для краткости будем обозначать хиральную группу буквой G, а ее абсолютную конфигурацию указывать в виде индекса R или S соответственно. Однако рассматриваемая структура не имеет двух одинаково замещенных хиральных групп. Поэтому одну из них мы будем обозначать буквой G, а вторую — G′. Учитывая это, мы, как и раньше (см. выше), можем получить четыре стереоизомерные структуры:

G'_R	G'_S	G'_R	G'_S
|	|	|	|
G_R	G_S	G_S	G_R
1	2	3	4

В данном случае изомерия носит более сложный характер, чем описанная в начале разд. 4.5. Здесь нет ни одной одинаковой структуры. Зато мы

имеем две пары энантиомеров. Так, и соединения 1 и 2, и соединения 3 и 4 являются энантиомерами. Между всеми этими четырьмя соединениями существуют отношения диастереомеров. Вот пары диастереомеров: 1 и 3, 1 и 4, 2 и 3, 2 и 4. Эти взаимоотношения даны ниже в виде схемы: *горизонтальные линии связывают пары энантиомеров. Все другие линии связывают пары диастереомеров.*



горизонтальные линии связывают энантиомеры, все другие линии связывают диастереомеры

Теперь от общих рассуждений можно перейти к конкретному примеру — стереоизомерам 1-бром-1,2-дихлорпропана. Это соединение содержит два хиральных центра и относится к типу *Cabx—Caby*.

```
    Br  Cl
    |   |
H — C — C — CH3      1-бром-1,2-дихлорпропан
    |   |
    Cl  H
```

Каждый из возможных стереоизомеров 1-бром-1,2-дихлорпропана изображен на рис. 4-14 в клиновидной проекции и в одной из проекций Фишера. Как и предполагалось, это соединение действительно существует в виде двух

А | *Б* | *В* | *Г*

(1R,2S)-1-бром-1,2-дихлорпропан | (1R,2R)-1-бром-1,2-дихлорпропан | (1R,2S)-1-бром-1,2-дихлорпропан | (1S,2R)-1-бром-1,2-дихлорпропан

трео | *эритро*

Рис. 4-14. Стереоизомеры 1-бром-1,2-дихлорпропана.

Структуры А и В энантиомерны, так же как В и Г. *трео*-Форма представлена структурами А и Б, *эритро*-форма — структурами В и Г.

пар энантиомеров. На рис. 4-14 структуры **А** и **Б** представляют одну пару энантиомеров, а структуры **В** и **Г** — другую пару энантиомеров. Любые другие сочетания, например **А** и **В**, представляют пару диастереомеров.

Полезно дать названия парам энантиомеров **А** и **Б** *или* **В** и **Г**. Пару **А**, **Б** называют *трео*-формой, пару **В**,**Г** — *эритро*-формой. Вообще говоря, термины *трео* и *эритро* обычно используют для описания энантиомеров типа *Cabx—Caby*. *Но как узнать, какая из пар энантиомеров является трео-, а какая — эритро-формой?*

эритро-Форма молекулы Cabx—Caby родственна мезо-форме соединения Cabx—Cabx. Каждый энантиомер *эритро*-формы можно легко узнать следующим образом. Нарисуйте трехмерную структуру молекулы *Cabx—Caby*

в конформации, где идентичные группы заслоняют друг друга (*a* заслоняет *a*, *b* заслоняет *b*). Если при этом вы получите, что неодинаковые группы также будут заслонять друг друга (например, *x* заслоняет *y*), это будет *эритро*-форма, что и представлено ниже для обоих энантиомеров *эритро*-формы.

эритро-энантиомеры
a заслоняет *a*
b заслоняет *b*
x заслоняет *y*

Если в нарисованной трехмерной структуре окажется заслоненной только одна пара идентичных заместителей (например, a и a), то это трео-форма. Ниже приведен пример такой *трео*-формы:

трео-энантиомеры
a заслоняет *a*
b заслоняет *y*
b заслоняет *x*

Снова посмотрим на рис. 4-14 и нам станет ясно, почему *эритро*- и *трео*-формы получили свои названия: они отражают то, что уже изложено нами выше. Следующие примеры еще раз поясняют эти обозначения:

эритро-энантиомер *трео*-энантиомер

Некоторые **трудности** для студентов представляет описание *эритро*- и *трео*-форм по **R**,S-номенклатуре. И в самом деле, можно легко ошибиться, взглянув, например, на *трео*- и *эритро*-формы 1-бром-1,2-дихлорпропана: *трео*-изомеры имеют S,S- и **R**,**R**-конфигурацию, а *эритро*-изомеры — **R**,S- и S,**R**-конфигурацию. Из этого можно было бы заключить, что вообще *все эритро*-изомеры имеют конфигурацию S,S и **R**,**R**, а *все эритро*-изомеры — **R**,S- или S,**R**-конфигурацию. *НО ЭТО НЕВЕРНО*! Чтобы опровергнуть этот вывод, построим ряд *трео*-изомеров, начиная с (1S, 2S)-1-бром-1,2-дихлорпропана. Мы увидим, что замена одного заместителя сохраняет геометрию *трео*-изомера, но не сохраняет абсолютную конфигурацию (по номенклатуре **R**,S). Это представлено ниже:

S S R S S R

все структуры — *трео*-формы

Таким образом, между терминологией **R**,S-системы и понятиями *трео*- и *эритро* нет прямой взаимосвязи.

Мы рассмотрели стереоизомеры типа C*abx*—C*aby* и C*abx*—C*abx*, теперь мы опишем изомеры типа C*abx*—C*efg*. В этом случае мы имеем молекулы с совершенно различными заместителями при хиральных центрах. Они, как и системы C*abx*—C*aby*, существуют в виде двух пар зеркальных изобра-

жений, а именно

1 | 2

3 | 4

В отличие от других систем эти формы не имеют *специальных* названий. Однако ясно, что соединения **1** и **2** *и* **3** и **4** являются парами энантиомеров, а **1** и **3**, **1** и **4**, **2** и **3** или **2** и **4** — парами диастереомеров.

Ясно, что с увеличением числа хиральных центров в молекуле число возможных стереоизомеров возрастает. Если соединение имеет два хиральных центра, оно может образовывать четыре стереоизомера. Это наглядно подтверждает правило, что молекула, содержащая *n* неодинаковых хиральных центров, может иметь не более 2^n стереоизомеров. Например, 2-бром-3-хлор-4-фторпентан должен давать 8 (2^3) стереоизомеров.

$CH_3-CH(Br)-CH(Cl)-CH(F)-CH_3$ 2-бром-3-хлор-4-фторпентан

---

14. Определите каждое из следующих соединений как а) *мезо*, б) D, L, в) *трео* или г) *эритро*.

а) б) в) г) д) е)

15. Какие из следующих соединений будут оптически активны?

а) *мезо*-2,3-дибромбутан
б) (+)-2,3-дибромбутан
в) (—)-2,3-дибромбутан
г) смесь 1 г (+)-*эритро*-2-бром-3-хлорбутана и 0,5 г (—)-*эритро*-2-бром-3-хлорбутана
д) (—)-*трео*-2-бром-3-хлорбутан
е) *трео*-2-бром-3-хлорбутан
ж) *эритро*-2,3-дибромпентан
з) *L*-винная кислота
и) смесь 1 г (+)-*эритро*-2-бром-3-хлорбутана и 1 г (—)-*трео*-2-бром-3-хлорбутана

ПРОХИРАЛЬНОСТЬ. С помощью ферментативных реакций (реакций, скорость которых увеличивается под действием сложных биологических молекул, называемых ферментами) часто можно различить две совершенно идентичные группы, как, например, происходит при действии гипотетического фермента на субстрат *Caabe*. Фермент, представляющий собой сложную молекулу с множеством хиральных центров, является энантиомерно чистым. В результате атаки ферментом E (+) каждой из двух групп *a* центральный атом углерода становится хиральным и образуются два диастереомерных комплекса фермент — *Caabe*.

Диастереомеры, имеющие различные химические свойства, будут и образовываться, и реагировать с различными скоростями. Один из этих процессов (например, 1) будет протекать быстрее, чем другой, что и позволяет ферменту различить группы *a* между собой.

Говорят, что центральный атом в *Caabe* является **прохиральным**, потому что он может стать хиральным при замещении одной из двух идентичных групп на ахиральный заместитель.

Группы *a* в *Caabe* называются *энантиотопными*; это означает, что окружение одной группы не является зеркальным изображением окружения другой группы. *Как можно отличить одну энантиотопную группу от другой?* Удобный тест для определения энантиотопных групп состоит в замещении сначала одной группы ахиральным заместителем, а затем другой группы тем же заместителем (например, H на дейтерий), что приведет к появлению энантиомеров.

---

16. Определите пару энантиотопных групп для каждого из следующих соединений:

а) CH_2ClBr
б) $CHCl(CH_3)_2$
в) $CHCl(CH_2CH_3)_2$
г) $ClCH_2CH_2Cl$
д) $ClCH_2CH_2Br$

4.6. СИНТЕЗЫ ДИАСТЕРЕОМЕРОВ ПУТЕМ СВОБОДНОРАДИКАЛЬНОГО ГАЛОГЕНИРОВАНИЯ

При обсуждении свободнорадикального галогенирования алканов (гл. 3) мы ограничились лишь моногалогенированием и старательно избегали разговора о получении дигалогензамещенных. Нетрудно догадаться, что одна из причин этого состояла в том, что дигалогениды часто существуют в виде диастереомеров, о которых нам ранее ничего не было известно. Теперь мы познакомились с некоторыми стереохимическими понятиями и можем расширить наши представления о свободнорадикальном галогенировании алкилгалогенидов (т. е. получении дигалогенпроизводных). *Новые понятия*, которые мы введем здесь, применимы для многих превращений, идущих с образованием диастереомеров, и будут широко использоваться в дальнейшем. Мы остановимся конкретно только на дихлорировании *н*-бутана.

ХЛОРИРОВАНИЕ *н*-БУТАНА — ПРОДОЛЖЕНИЕ ОБСУЖДЕНИЯ.

$$CH_3CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow[h\nu]{Cl_2} CH_3CH_2CHClCH_3$$ **монохлорирование *н*-бутана**

При хлорировании *н*-бутана водороды метиленовых групп, будучи вторичными, реагируют в первую очередь. Два энантиотопных метиленовых водорода при данном атоме углерода будут отрываться с одинаковой скоростью, образуя энантиомерные радикалы, находящиеся в быстром равновесии; инверсия радикалов происходит через плоский активированный комплекс.

H_3C, H_a, H_b, C_2H_5; $Cl\cdot$; H_a / $-HCl$; H_b / $-HCl$

пирамида

плоское переходное состояние

Индивидуальные радикалы хиральны. Два энантиомерных радикала атакуются с одинаковой скоростью ахиральной молекулой хлора, что приводит к эквимолярным количествам двух энантиомерных продуктов.

H_3C, H, C_2H_5 $C\cdot$ $\xrightarrow{Cl_2}$ H_3C, H, C_2H_5 $C-Cl$

H, C_2H_5, H_3C $C\cdot$ $\xrightarrow{Cl_2}$ H, C_2H_5, H_3C $C-Cl$

Эта реакция иллюстрирует следующее важное положение: **любой рацемический (в общем случае — ахиральный) реагент, атакуя энантиотопные**

стороны другого реагента, дает рацемическую модификацию.

$$CH_3CH_2CHClCH_3 \xrightarrow[h\nu]{Cl_2} CH_3CHClCHClCH_3$$ **хлорирование 2-хлорбутана**

При рассмотрении хлорирования 2-хлорбутана мы, далее, сосредоточим наше внимание на оставшейся метиленовой группе. Два водорода в (**R**)-2-хлорбутане не являются одинаковыми. Это легко видеть, если заменить сначала один (обозначенный H_a), а затем другой (обозначенный H_b) на дейтерий. Два диастереомерных продукта имеют противоположные конфигурации при новом хиральном центре, а потому о водородах H_a и H_b говорят, что они **диастереотопны**.

(R)-2-хлорбутан

H_a и H_b — диастереотопные протоны

(2R,3S)-2-хлор-3-дейтеробутан (2R,3R)-2-хлор-3-дейтеробутан

Эти диастереотопные атомы водорода будут отрываться атомом хлора с различными скоростями (k_1 и k_2) с образованием диастереомерных активированных комплексов. Образующиеся диастереомерные радикалы быстро взаимопревращаются через «плоский» активированный комплекс.

$k_1 \neq k_2$.

Для того чтобы объяснить образование диастереомеров, изучим реакцию двух диастереомерных радикалов с молекулой хлора. Используя лишь одну конформацию каждого из этих радикалов, мы убедимся, что атака одного из них приведет к *мезо*-продукту, в то время как второй дает либо D-, либо L-форму.

Эти реакции не только приводят к разным продуктам, но и протекают с различными скоростями. Хотя мы рассмотрели только одну возможную конформацию исходных радикалов, мы могли бы написать подобные урав-

нения и для любой другой конформации. Однако в любой из них имелся бы один диастереомерный радикал, образующий *мезо*-изомер, и другой радикал, приводящий либо к D-, либо L-изомеру (но не к обоим сразу).

Хлорирование энантиомерного (S)-2-хлорбутана дает то же количество *мезо*-2,3-дихлорбутана, что и хлорирование (R)-2-хлорбутана. Следовательно, из (S)-2-хлорбутана образуется *энантиомер* специфической D,L-формы 2,3-дихлорбутана, полученного из (R)-2-хлорбутана. Соотношение *мезо*-

$Cl(H)(H_3C)C-\dot{C}(CH_3)(H)$ ⇒ $Cl(H)(H_3C)C-C(CH_3)(H)Cl$ *(мезо)*

диастереомерные радикалы — диастереомерные продукты

$Cl(H)(H_3C)C-\dot{C}(H)(CH_3)$ ⇒ $Cl(H)(H_3C)C-C(H)(CH_3)Cl$ *(D или L)*

формы и D (или L)-изомера, полученного из R-энантиомера, равно отношению *мезо*-формы к L (или D)-изомерам, полученным из S-энантиомера. Поэтому свободнорадикальное хлорирование (R,S)-2-хлорбутана (рацемическая модификация) должно давать равные количества D- и L-2,3-дихлорбутанов. Количества образующихся *мезо*- и D,L-форм не будут равными, поскольку их образование обусловлено конформациями и относительными реакционными способностями диастереомерных радикалов.

$CH_3-CH(Cl)-CH_2-CH_3 \xrightarrow{Cl\cdot}$

CH_3		CH_3		CH_3	
Cl—C—H	+	H—C—Cl		Cl—C—H	
Cl—C—H		Cl—C—H		H—C—Cl	
CH_3		CH_3		CH_3	
70% *мезо*		30% D,L			

17. Учитывая, что с помощью газовой хроматографии можно произвести разделение диастереомеров, но не энантиомеров, объясните, сколько дибромидов получится при свободнорадикальном бромировании следующих соединений, если реакционную смесь анализировать с помощью газовой хроматографии:

а) этан
б) пропан
в) бутан
г) 2-метилпропан
д) 2,2-диметилпропан
е) 2,2-диметилбутан
ж) пентан

18. Если вы при решении задачи 17 использовали аналитические методы, с помощью которых можно было бы отделить как энантиомеры, так и диастереомеры друг от друга, то сколько продуктов можно было бы определить в каждой реакции?

4.7. КАК МОЖНО РАЗДЕЛИТЬ ЭНАНТИОМЕРЫ? ОПТИЧЕСКОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ

В этой главе мы широко пользовались понятием индивидуального энантиомера. Теперь следует рассмотреть способ отделения одного энантиомера от другого.

Классический метод разделения смеси энантиомеров состоит в превращении их в два диастереомера с последующим разделением полученных диастереомеров обычными лабораторными способами (главным образом, путем кристаллизации) и регенерированием индивидуальных энантиомеров (рис. 4-15). Этот процесс называется *оптическим расщеплением*.

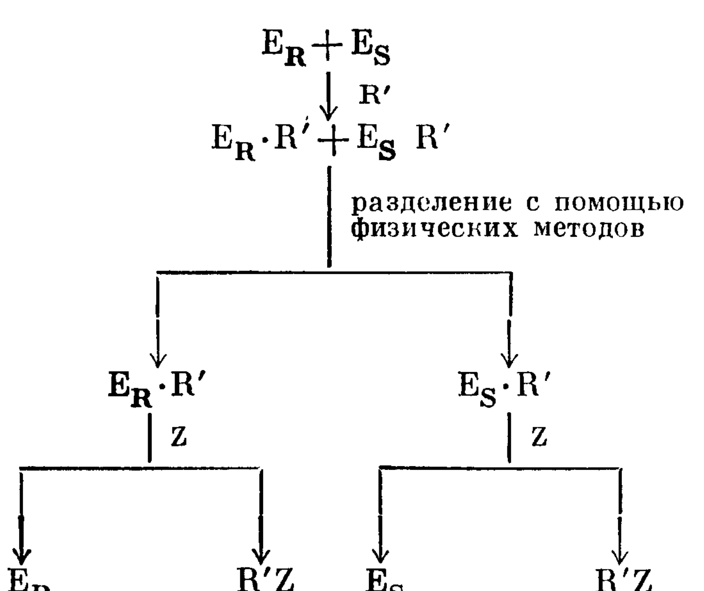


Рис. 4-15. Классическое оптическое расщепление.

Смесь энантиомеров (E_R и E_S) взаимодействует с энантиомером (R′), и образуются два диастереомера (E_RR' и E_SR'). Эти диастереомеры разделяют обычными физическими методами, затем индивидуальные диастереомеры разлагают (используя реагент Z), выделяя при этом чистый энантиомер и R′Z.

Из приведенной схемы ясно, что для успешного разделения используемый агент (вещество, которое образует два диастереомера при взаимодействии со смесью энантиомеров) должен обладать высокой степенью оптической чистоты. Более того, это взаимодействие должно протекать полностью, и регенерация энантиомеров должна происходить без образования побочных продуктов. *Ни одна из этих стадий не должна приводить к рацемизации энантиомеров.*

Этим требованиям достаточно хорошо отвечает реакция образования солей при взаимодействии кислот и оснований. Обычно в качестве органических оснований применяются амины (хиральными центрами, как правило, являются атомы углерода); из кислот чаще всего используются карбоновые кислоты (RCO_2H), реже — сульфокислоты (RSO_3H):

$$R{-}\ddot{N}H_2 + R'{-}C(=O){-}OH \longrightarrow R{-}\overset{\oplus}{N}H_3 \quad R'{-}C(=O){-}O^{\ominus}$$

основание кислота соль

Реакция солеобразования заключается в переносе протона от кислоты к основанию.

Ниже показано получение оптически активного *втор*-бутиламина $CH_3CH(NH_2)C_2H_5$ из рацемического *втор*-бутиламина с помощью (+)-винной кислоты*:

$$(\pm)\text{-}CH_3CH(NH_2)C_2H_5 + (+)\text{-}HO_2CCH(OH)CH(OH)CO_2H$$

H_2O
кислотно-основная реакция, в которой протон от винной кислоты переносится к атому азота

$$(+)\text{-}CH_3CH(\overset{\oplus}{N}H_3)C_2H_5 \quad (+)\text{-}HO_2CCH(OH)CH(OH)CO_2^{\ominus}$$

менее растворимая соль

* Детально этот метод рассмотрен в книге *Helmkamp G. K.*, *Johnson H. W.*, *Jr.*, Selected Experiments in Organic Chemistry, W. H. Freeman and Co., San Francisco, 1974.

$$(-)\text{-}CH_3CH(\overset{\oplus}{N}H_3)C_2H_5 \quad (+)\text{-}HO_2CCH(OH)CH(OH)CO_2^{\ominus}$$

↓ перекристаллизацией можно отделить менее растворимую соль

$$(+)\text{-}CH_3CH(\overset{\oplus}{N}H_3)C_2H_5 \quad (+)\text{-}HO_2CCH(OH)CH(OH)CO_2^{\ominus}$$

↓ водный раствор KOH (избыток)

$$(+)\text{-}CH_3CH(NH_2)C_2H_5 + (+)\text{-}K^{\oplus}\,{}^{\ominus}O_2CCH(OH)CH(OH)CO_2^{\ominus}K^{\oplus}$$

экстрагируется эфиром — в водной фазе

В результате этих реакций сильное основание вытесняет амин из его соли с винной кислотой. При расщеплении рацемической карбоновой кислоты с помощью амина для регенирирования ее из соли используется соляная кислота или любая другая сильная кислота.

Но где взять особо чистые энантиомеры (расщепляющие агенты), необходимые для разделения рацемической модификации на индивидуальные энантиомеры? Об этом позаботилась сама природа. Химический синтез в живых организмах осуществляется с помощью катализаторов, называемых ферментами, которые преимущественно используют один из энантиомеров. Катализируемые ферментами биологические синтезы в растениях обеспечивают нас в основном расщепляющими агентами. Вот три из них: уже известная нам (+)-винная кислота, стрихнин (основание, очень токсично, исключительно сложной структуры) и (—)-эфедрин (используемый в медицине):

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ H-\!\!\!-\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!\quad\,|\,\quad-NHCH_3 \\ H-\!\!\!-\quad|\quad-OH \\ C_6H_5 \end{array}$$

(—)-эфедрин

ОПТИЧЕСКАЯ ЧИСТОТА. Оптическое расщепление в силу различных причин не всегда приводит к полному отделению одного энантиомера от другого. В этих случаях необходимо оценить достигнутую степень расщепления, т. е. установить **оптическую чистоту** продукта. Под оптической чистотой понимают избыток одного энантиомера по отношению к другому.

При расчете оптической чистоты вещества, состоящего из неравных количеств энантиомеров, энантиомер, присутствующий в более низкой концентрации, считается частью рацемической модификации. Например, смесь 70% (+)-2-хлорбутана и 30% (—)-2-хлорбутана считают состоящей из 40% (+) и 60% (±), т. е. оптическая чистота равна 40, а не 70%.

$$\text{Оптическая чистота (\%)} = \frac{\text{удельное вращение смеси энантиомеров}}{\text{удельное вращение одного чистого энантиомера}}\ 100$$

4.8. ДРУГОЙ СПОСОБ КЛАССИФИКАЦИИ ИЗОМЕРОВ

Традиционно классифицируют два изомера по отношению друг к другу либо как структурные изомеры, либо как стереоизомеры. Например, метилацетат и этилформиат являются структурными изомерами, поскольку они

имеют один и тот же состав, но отличаются атом-атомным окружением связей.

$$\underset{\text{метилацетат}}{CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-CH_3} \qquad \underset{\text{этилформиат}}{H-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-CH_2-CH_3}$$

Стереоизомеры имеют одинаковое строение (т. е. одинаковые атомы и атом-атомное окружение связей), но отличаются расположением этих атомов в пространстве. В свою очередь *стереоизомеры* включают **энантиомеры** и **диастереомеры**. Энантиомерами являются не совместимые между собой зеркальные изображения. Диастереомеры — все остальные стереоизомеры, т. е. неэнантиомерные стереоизомеры. Например, «мезо» и D- или «мезо» и L-винные кислоты являются диастереомерами. В отличие от энантиомеров, которые практически проявляют одинаковые свойства при любых условиях, диастереомеры имеют различные свойства при всех условиях, и отсюда вытекает ряд вопросов.

Пары структурных изомеров и пары диастереомеров имеют одно общее свойство: это пары разных веществ. Диастереомеры, как и структурные изомеры, имеют неодинаковые температуры плавления (или температуры кипения), различные спектральные свойства, различную растворимость и т. д. Более того, их химические свойства неодинаковы. Диастереомеры участвуют в химических превращениях с разными скоростями и во многих случаях ведут себя по-разному.

В самом деле, пары диастереомеров как класс соединений более похожи на пары структурных изомеров, чем на пары энантиомеров. Ведь пары энантиомеров обнаруживают идентичные свойства (и химические, и физические) при ахиральных превращениях. Используя химическую реакционную способность (а не последовательность атом-атомных связей) как критерий для сравнения, можно классифицировать диастереомеры как пары структурных изомеров. Помимо принятых ранее категорий стереоизомеров (энантиомеров *и* диастереомеров) и структурных изомеров, Мислоу предложил альтернативный метод классификации: он ввел понятия **изометрических** и **анизометрических** пар соединений.

К изометрическим парам соединений следует отнести пары энантиомеров и пары идентичных структур, а к анизометрическим парам соединений — пары диастереомеров и пары структурных изомеров. Покажем это на примерах, где каждая пара представляет анизометрическую пару соединений:

$$H_3C-CHO \quad \text{и} \quad H_2C=CH-OH$$

(ацетальдегид: H—C(H)(H)—C(=O)H и виниловый спирт: (H)(H)C=C(H)—O—H)

Проекции Фишера: H / CH₃—C—Br / CH₃—C—Br / H **и** H / CH₃—C—Br / Br—C—CH₃ / H

$$CH_3CH_2CH_2OH \quad \text{и} \quad CH_3OCH_2CH_3$$

На рис. 4-16 и 4-17 представлены эти системы классификации стереоизомеров.

Пара соединений с одной и той же молекулярной формулой

Совместимы ли они между собой?

Да — Соединения одинаковы

Нет — Пара изомерна

Обладают ли они одним и тем же строением? (Имеют ли они одно и то же атом-атомное окружение?)

Да — Пара стереоизомеров

Нет — Пара структурных изомеров

Относятся ли они друг к другу как несовместимые зеркальные изображения?

Да — Пара энантиомеров

Нет — Пара диастереомеров

Рис. 4-16. Традиционный подход к анализу взаимоотношений между различными парами соединений.

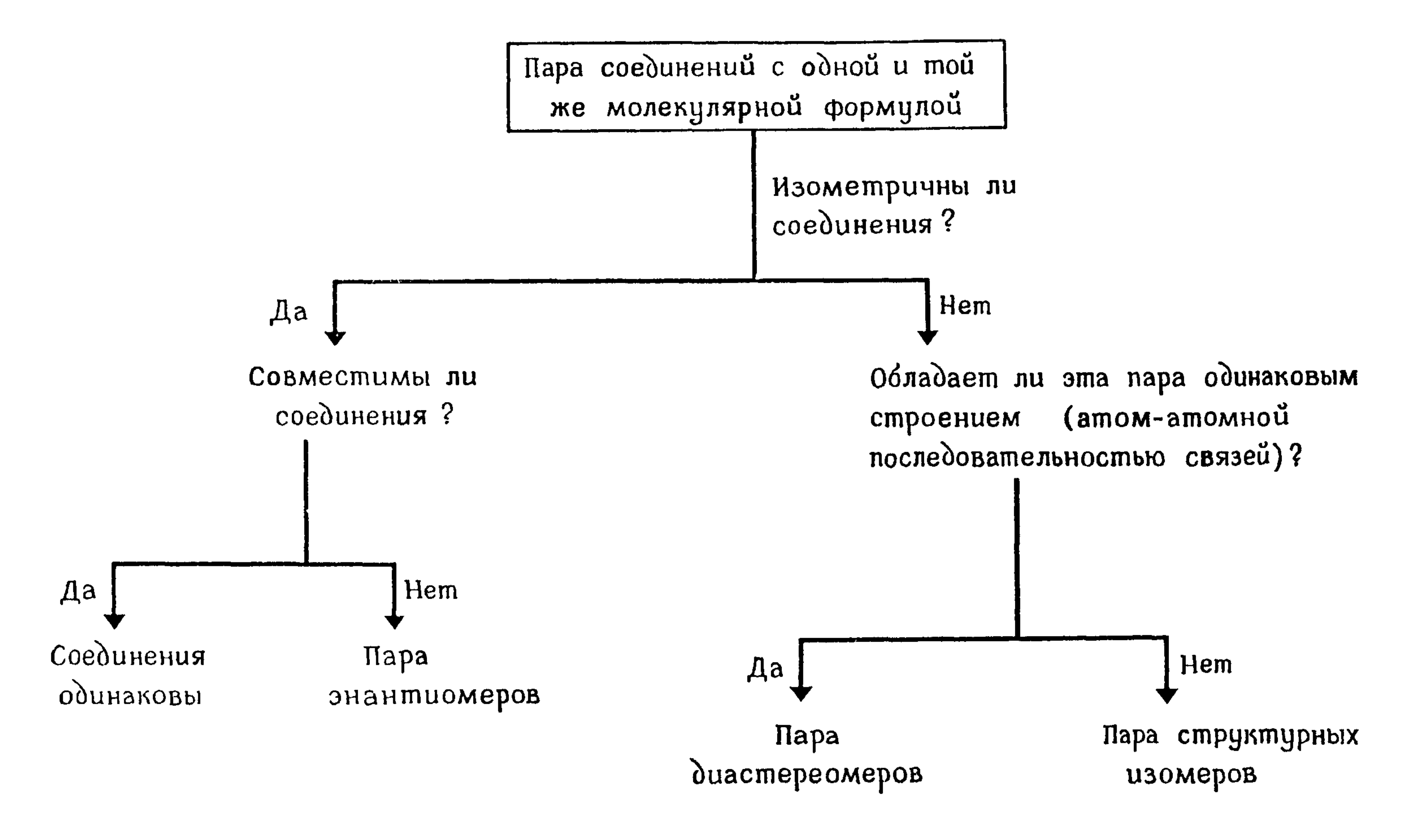


Рис. 4-17. Другой подход к анализу взаимоотношений между соединениями, имеющими одну и ту же молекулярную формулу.

Когда мы говорим, что две структуры *изометричны*, то подразумевается, что они имеют одинаковые скалярные свойства и сравнимые межатомные расстояния в них идентичны. В силу последнего обстоятельства изометрические структуры *должны* иметь одинаковые длины связей, величины валентных углов и т. д. Следовательно, скалярные свойства и межатомные расстояния изометрических соединений должны быть идентичными. *Энантиомеры*, будучи изометричными, имеют точно совпадающие скалярные свойства, включая температуру плавления, температуру кипения, плотность, ИК- и УФ-спектры, растворимость и т. д.

Говоря, что две структуры *анизометричны*, мы имеем в виду, что у них нет одинаковых скалярных свойств и что сопоставимые межатомные расстояния *неидентичны*. Поскольку межатомные расстояния у анизометрических структур неодинаковы, у них не может быть и одинаковых длин связей, валентных углов и т. д. Это означает, что скалярные свойства анизометрических соединений неидентичны.

Диастереомеры являются анизометрическими соединениями, поскольку они имеют разные межатомные расстояния. Например, расстояния между атомами хлора (*а* и *а'*) в следующих формулах различны:

$$\begin{matrix} H & & H \\ & C{=}C & \\ Cl & \underbrace{\qquad}_{a} & Cl \end{matrix} \qquad \begin{matrix} Cl & & H \\ & C{=}C & \\ H & & Cl \end{matrix} \;(a')$$

цис-1,2-дихлорэтилен *транс*-1,2-дихлорэтилен

Следовательно, диастереомеры должны обладать различными свойствами. Например, *цис*-1,2-дихлорэтилен плавится при —80°С, а *транс*-1,2-дихлорэтилен — при —50°С.

Структурные изомеры имеют еще более заметные различия в межатомных расстояниях (а следовательно, и в длинах связей и углах между связями). Структурные изомеры являются анизометрическими и поэтому должны иметь различные скалярные свойства. Например, 1,1-дихлорэтилен является структурным изомером *цис*- и *транс*-1,2-дихлорэтиленов; он плавится при —122°С.

$$\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\!\!>C = C<\!\!\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}$$

1 1-дихлорэтилен

...од к классификации изомеров принципиально отлича... ...ем классификации групп молекул по характерным ...йствам. Этот подход будет вновь применен при ...29).

...уктурных ...ров

...ми, имеющими

...улы с одной и той же молекулярной формулой, но ...ми и межатомными расстояниями. Поскольку в этих ...асстояния, должны отличаться и длины связей, и ва... ...щие из анизометрических молекул, обладают различ... ...авления, температура кипения и показатель преломле...

На рис. ... меров.

ния). Ниже дано несколько пар анизометрических молекул:

Асимметрический центр. Синоним хирального центра (см. Хиральный центр).

Асимметричная молекула. Молекула, у которой отсутствуют все элементы симметрии. Все асимметричные молекулы хиральны.

Ахиральная молекула. Молекула, совместимая со своим зеркальным изображением. Такая молекула симметрична. Как правило, она имеет центр или плоскость симметрии.

Диастереомеры. Две или несколько молекул, которые являются стереоизомерами, но не энантиомерами. К ним принадлежат стереоизомеры, имеющие более одного хирального центра и отличающиеся друг от друга по конфигурации одного или нескольких центров (но не всех хиральных центров, поскольку в таком случае это уже будут энантиомеры).

Диастереотопные группы. Группы, находящиеся в диастереомерном окружении. Замена одной из них на другую ахиральную группу приводит к образованию диастереомера.

Диссимметричная молекула. Молекула, в которой отсутствует и центр, и плоскость симметрии. Синоним хиральной молекулы.

Изометрические молекулы. Молекулы, имеющие одну и ту же молекулярную формулу, одни и те же скалярные свойства и межатомные расстояния, а вследствие этого — одинаковые длины связей и валентные углы. Соединения, состоящие из изометрических молекул, обладают одинаковыми химическими и физическими свойствами в ахиральном окружении.

Конформационные энантиомеры. Молекулы, которые являются энантиомерами в одной или нескольких конформациях. Молекула должна быть хиральна в той конформации, в которой она обладает этим свойством.

конформационные энантиомеры

Оптическая активность. Способность хиральных молекул вращать плоскость поляризации света.

Оптическая чистота. Мера энантиомерного состава смеси энантиомеров. Образец считают состоящим из двух компонентов: из некоторого количества рацемической модификации и некоторого количества чистого энантиомера. Рацемическая модификация имеет оптическую чистоту 0%. Смесь 10% одного энантиомера и 90% другого энантиомера имеет оптическую чистоту 80%.

Плоскость симметрии. Плоскость, делящая объект на две части, относящиеся друг к другу как предмет и его зеркальное изображение. Молекула может иметь несколько плоскостей симметрии; в то же время некоторые молекулы вообще не имеют плоскостей симметрии. Если молекула имеет плоскость симметрии, она считается ахиральной и оптически неактивной.

Прохиральный центр. Центр, содержащий два одинаковых и два неодинаковых заместителя. Замещение одного из одинаковых заместителей отличным от него превращает этот центр в хиральный.

прохиральный центр

Рацемизация. Превращение одного энантиомера в рацемическую модификацию. При наличии нескольких хиральных центров должно происходить обращение конфигураций *всех* центров для того, чтобы рацемизация имела место.

Рацемическая модификация. Образец, содержащий эквимолярные количества обоих энантиомеров.

Скалярное свойство. Любое свойство, которое имеет определенную величину, но не имеет направления. Общеизвестными примерами скалярных свойств являются масса и время.

Удельное вращение. Молекулярная характеристика хиральных соединений. Она постоянна для данного соединения в конкретном растворителе при данной длине волны и температуре и определяется по формуле

$$[\alpha]_\lambda^t = \frac{100\alpha}{lc}$$

D,L-Формы. Для соединений типа C*abx*—C*abx* D, L-формами являются те, которые образованы парой энантиомеров. Хотя слово «форма» пишется в единственном числе, D, L-форма существует в виде двух соединений! В случае одинаковых ахиральных центров каждый член D, L-формы имеет *мезо*-форму в качестве диастереомера. Для соединения с одним хиральным центром, например для молочной кислоты, приставка D, L означает рацемическую модификацию.

```
       H
       |
  Cl---+---CH3
       |
 CH3---+---Cl
       |
       H
```

один энантиомер D,L-формы

***мезо*-Форма.** Ахиральный диастереомер (не имеет энантиомера). Оба хиральных центра имеют идентичные заместители (C*abx*—C*abx*).

```
       H
       |
  Cl---+---CH3
       |
  Cl---+---CH3
       |
       H
```

мезо-форма

***трео*-Форма.** Соединение с двумя хиральными центрами. Хиральные центры имеют по два одинаковых заместителя (C*abx*—C*aby*). Если бы все заместители были одинаковы, это была бы D, L- форма (C*abx*—C*abx*).

```
       H
       |
  Cl---+---CH2CH3
       |
 CH3---+---Cl
       |
       H
```

один энантиомер *трео*-формы

***эритро*-Форма.** Диастереомер, который существует в виде пары энантиомеров. Хиральные центры имеют по два идентичных заместителя (C*abx*—C*aby*). Если бы все три заместителя были одинаковыми, это была бы *мезо*-форма (C*abx*—C*abx*). Каждый из энантиомеров *эритро*-пары оптически активен, а эквимолярная смесь обоих энантиоме-

ров оптически неактивна.

H
Cl—|—CH_2CH_3
Cl—|—CH_3
H

один энантиомер *эритро*-формы

Хиральное соединение. Соединение, которое не совместимо со своим зеркальным изображением.

Хиральный центр. Чаще всего это атом с четырьмя различными заместителями, как, например, атом углерода в приведенном ниже соединении:

хиральный центр

H, H_3C, Br, C—C_2H_5

Молекула может иметь хиральный центр, но не содержать sp^3-гибридизованного атома углерода с четырьмя различными заместителями. Однако в этом случае в молекуле должны быть какие-либо другие хиральные фрагменты.

Энантиомеры. Стереоизомеры, являющиеся несовместимыми зеркальными изображениями.

Энантиотопные группы. Группы, находящиеся в энантиомерном окружении. Замещение одной из них на другую ахиральную группу приводит к образованию энантиомера.

ЗАДАЧИ

19. Проиллюстрируйте примерами следующие понятия:

а) хиральная молекула
б) ахиральная молекула
в) прохиральная молекула
г) пара энантиомеров
д) три диастереомера
е) *трео*-форма
ж) *эритро*-форма
з) рацемизация
и) *мезо*-форма
к) D,L-форма
л) плоскость симметрии
м) центр симметрии
н) энантиотопные протоны
о) диастереотопные протоны

20. Расположите члены каждого ряда в группы идентичных соединений:

а)

Br / H—|—Cl / F

Cl / H—|—Br / F

F / H—|—Cl / Br

Br / H—|—F / Cl

H / Br—|—F / Cl

б)

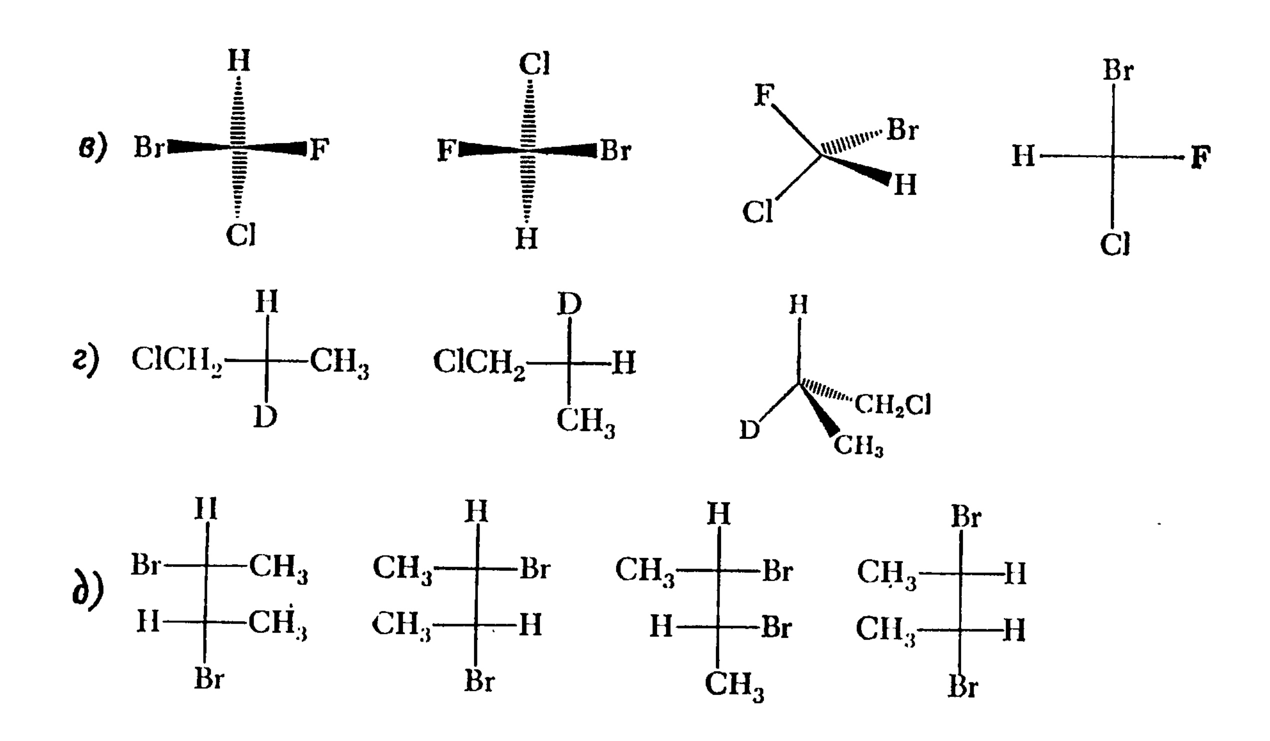
H, F, Br, Cl

Cl, F, H, Br

H, Cl, Br, F

F, H, Cl, Br

Br, F, H, Cl



21. Укажите, какие из следующих соединений являются *идентичными*, *энантиомерами* или *диастереомерами*. (Допускается свободное вращение вокруг простых связей.)

22. а) Не учитывая конформеров, напишите все возможные изомеры приведенных ниже соединений. Укажите каждый хиральный центр. б) Назовите все соединения по системе IUPAC. в) Какие соединения будут оптически неактивными?

а) C_4H_9Cl

б) $C_4H_8Cl_2$

в) C_4H_8ClBr

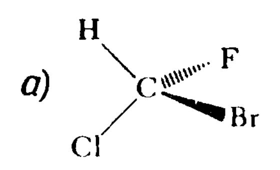
23. Диметилкупрат лития взаимодействует с (+)-2-хлорбутаном, образуя 2-метилбутан. Исходное соединение оптически активно, а продукт реакции нет. Объясните причину исчезновения оптической активности.

24. Свободнорадикальное хлорирование (R)-2-бромбутана приводит к двум различным 2-бром-3-хлорбутанам. Оба продукта оптически активны. а) Нарисуйте их структуры и определите абсолютную конфигурацию их хиральных центров. б) На основании чего можно ожидать, что эти изомеры будут образовываться в неодинаковом количестве?

25. Расположите следующие заместители в порядке старшинства в системе R,S:

а) $—Br$, $—CH_3$, $—CF_3$, $—CH_2CH_3$, $—CD_3$
б) $—CH_2CH_2CH_3$, $—CH_2CH_2CCl_3$, $—CHClCH_2CH_3$
в) $—Cl$, $—CH_2Cl$, $—OCl$, $—CCl_3$
г) $—CH{=}CH_2$, $—C{\equiv}CH$, $—C{\equiv}C—CH_3$, $—C{\equiv}N$
д) $—NH_2$, $—N(CH_3)_2$, $—NHCH_3$
е) $—CH_2(CH_2)_8CCl_3$, $—CH_2(CH_2)_7CH_2Cl$, $—CH_2CCl_3$, $—CHClCH_3$

26. В некоторых из приведенных ниже соединений имеются хиральные центры. Определите их абсолютную конфигурацию.

а)


б)
$$\begin{array}{c} F \\ H—\!\!\!\!+\!\!\!\!—Cl \\ Br \end{array}$$

в)
$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ H_3C—\!\!\!\!+\!\!\!\!—CH_2Cl \\ CH_2Br \end{array}$$

г)
$$\begin{array}{c} NH_2 \\ H—\!\!\!\!+\!\!\!\!—CO_2H \\ CH_2SH \end{array}$$

д)
$$\begin{array}{c} H \\ H_2N—\!\!\!\!+\!\!\!\!—CO_2H \\ CH_2SH \end{array}$$

е)
$$\begin{array}{ccccc} H & & & & H \\ HO_2C—\!\!+\!\!— & CH_2—S—S—CH_2 & & & —\!\!+\!\!—CO_2H \\ NH_2 & & & & NH_2 \end{array}$$

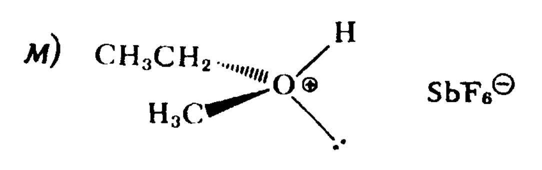
ж)
$$\begin{array}{ccccc} H & & & & NH_2 \\ HO_2C—\!\!+\!\!— & CH_2—S—S—CH_2 & & & —\!\!+\!\!—CO_2H \\ NH_2 & & & & H \end{array}$$

з)
$$\begin{array}{cccc} CH_3 & Br & & Br \\ H—\!\!+\!\!— & —\!\!+\!\!— & CH_2 & —\!\!+\!\!—H \\ H & CH_3 & & CH_3 \end{array}$$

и)
$$\begin{array}{cc} CH_3 & H \\ HO—\!\!+\!\!— & —\!\!+\!\!—Br \\ CH_3 & H \end{array}$$

к)
$$\begin{array}{c} (CH_2)_3CH_3 \\ CH_3—\!\!\!\!+\!\!\!\!—CH(CH_3)_2 \\ (CH_2)_4CH_2Cl \end{array}$$

л)
$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ CH_3—\overset{\oplus}{N}—CD_3 \\ | \\ BrCH_2—\!\!\!\!+\!\!\!\!—CH(CH_3)_2 \\ H \end{array} \qquad Cl^{\ominus}$$

м)


27. Определите центры и плоскости симметрии для следующих соединений

а) метан
б) аллен
в) этилен
г) ацетилен
д) трифторид бора
е) формальдегид
ж) 1,1-дихлор-3,3-дииодаллен
з) хлорметан
и) тетрахлорид углерода

28. По каким из перечисленных ниже свойств должны отличаться энантиомеры, по крайней мере теоретически?

а) температура плавления
б) температура кипения
в) знак удельного вращения
г) величина удельного вращения
д) абсолютная конфигурация
е) растворимость в воде
ж) растворимость в хлороформе
з) растворимость в (+)-2-хлорпентане
и) растворимость в (—)-2-хлорпентане
к) растворимость в (±)-2-хлорпентане
л) взаимодействие с левовращающим циркулярнополяризованным светом
м) токсичность (помните, что все процессы в нашем организме контролируются ферментами)

29. R-Энантиомер мевалоновой кислоты является биологически активным. Замещение одного из четырех атомов водорода метиленовых групп на дейтерий приводит к S-конфигурации С-3. а) Укажите все пары прохиральных водородов в (R)-мевалоновой кислоте. б) Какие атомы водорода нужно заместить на дейтерий, чтобы R-конфигурация С-3 изменилась на S-конфигурацию?

$$
\begin{array}{c}
{}^{5}CH_2{-}OH \\
| \\
{}^{4}CH_2 \\
| \\
HO{-}\overset{3}{C}{-}CH_3 \\
| \\
{}^{2}CH_2 \\
| \\
{}^{1}C(=O)OH
\end{array}
$$

мевалоновая кислота

30. Каждое из приведенных ниже соединений находит применение в биохимии или медицине. Укажите хиральные центры и определите, какое число стереоизомеров возможно для каждого соединения (отметьте для себя, что биологическая активность присуща обычно только определенному стереоизомеру):

а) общая формула моносахаридов гексоз

$$
\begin{array}{c}
H{-}C{=}O \\
| \\
CHOH \\
| \\
CHOH \\
| \\
CHOH \\
| \\
CHOH \\
| \\
CH_2OH
\end{array}
$$

б) глюкоза (виноградный сахар, содержится в крови)

$$
\begin{array}{c}
H{-}C{=}O \\
| \\
H{-}C{-}OH \\
| \\
HO{-}C{-}H \\
| \\
H{-}C{-}OH \\
| \\
H{-}C{-}OH \\
| \\
CH_2OH
\end{array}
$$

в) амбуцетамид (спазмолитическое действие)

$$CH_3O{-}C_6H_4{-}CH(CONH_2){-}N(CH_2CH_2CH_2CH_3)_2$$

г) хлорамфеникол (антимикробное действие)

$$O_2N{-}C_6H_4{-}CH(OH){-}CH(CH_2OH)NHC(=O)CHCl_2$$

д) α-хлор-α-фенилацетилмочевина (противосудорожное действие)

$$C_6H_5-CHCl\overset{O}{\overset{\|}{C}}NH\overset{O}{\overset{\|}{C}}NH_2$$

е) пантотеновая кислота (витамин, содержится в пище человека)

$$HO_2CCH_2CH_2NH\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH(OH)C(CH_3)_2CH_2OH$$

ж) циодрин (средство против паразитов домашнего скота)

$$C_6H_5-CH(CH_3)-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH=C(CH_3)-O-\overset{O^{\ominus}}{\overset{|}{\underset{OCH_3}{\underset{|}{P^{\oplus}}}}}-OCH_3$$

31. Многие биологически важные соединения содержат прохиральные центры. Укажите все прохиральные центры в следующих соединениях:

а) нитроглицерин (сосудорасширяющее средство)

$$CH_2ONO_2-CHONO_2-CH_2ONO_2$$

б) форат (системный инсектицид)

$$CH_3CH_2-O-\overset{OCH_2CH_3}{\overset{|}{\underset{S^{\ominus}}{\underset{|}{P^{\oplus}}}}}-S-CH_2-S-CH_2CH_3$$

в) сорбит (используется в кондитерской промышленности)

	CH_2OH	
H	—	OH
HO	—	H
H	—	OH
H	—	OH
	CH_2OH	

г) тирозин (аминокислота)

$$HO-C_6H_4-CH_2CH(NH_2)CO_2H$$

д) тирамин (симпатомиметическое действие)

$$HO-C_6H_4-CH_2CH_2NH_2$$

е) норциметадол (обезболивающий препарат)

$$CH_3-\overset{NHCH_3}{\overset{|}{\underset{H}{\underset{|}{C}}}}-CH_2-\overset{C_6H_5}{\overset{|}{\underset{C_6H_5}{\underset{|}{C}}}}-\overset{O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3}{\overset{|}{C}}HCH_2CH_3$$

32. При взаимодействии аминов (RNH_2) с карбоновыми кислотами ($R'CO_2H$) образуются соли ($R\overset{\oplus}{N}H_3\ R'CO_2^{\ominus}$) путем присоединения протона к неподеленной паре электронов азота. Простейшей иллюстрацией является образование ацетата аммония.

$$HNH_2 + CH_3\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH \longrightarrow H\overset{\oplus}{N}H_3\ CH_3\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O^{\ominus}$$

аммиак　　уксусная кислота　　ацетат аммония

1-Аминобутан с (R)-4-хлорпентановой кислотой дает соль только одного типа, а 2-аминобутан в аналогичной реакции образует уже две различные соли. Объясните почему. Каковы взаимоотношения между этими солями 2-аминобутана?

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2 \qquad CH_3-\overset{NH_2}{\underset{H}{C}}-CH_2CH_3 \qquad CH_3-\overset{Cl}{\underset{H}{C}}-CH_2CH_2CO_2H$$

1-аминобутан　　2-аминобутан　　4-хлорпентановая кислота

33. а) Если 5,678 г тростникового сахара растворить в воде и довести объем до 20 мл при 20°С, то вращение этого раствора, помещенного в трубку длиной 1 дм, составляет 18,88°. Каково удельное вращение тростникового сахара? б) Наблюдаемое вращение водного раствора тростникового сахара в трубке длиной 2 дм составляет 10,75°. Какова концентрация раствора сахара? в) Можно ли вычислить молекулярную массу тростникового сахара на основании этих данных?

34. а) Образец чистого амилового спирта с плотностью 0,8 г/мл при 20°С в трубке длиной 20 см имеет вращение 9,44°. Вычислите удельное вращение спирта. б) Наблюдаемое вращение фракции сивушного масла с плотностью 0,8 г/мл при 20°С в трубке длиной 4 дм равно 3,56°. Каково процентное содержание оптически активного амилового спирта в этом масле? Можно считать, что оптическую активность проявляет только амиловый спирт, входящий в состав сивушного масла. (Сивушное масло является побочным продуктом ферментативного процесса получения этилового спирта. Оно очень токсично: 30 мл вызывают летальный исход.)

35. Согласны ли вы со следующим положением? Объясните вашу точку зрения. «Свободнорадикальное замещение энантиотопных атомов водорода (например, при хлорировании) должно приводить к получению *идентичных* продуктов, в то время как замещение диастереотопных атомов водорода должно давать диастереомеры».

36. «Даже наличие в молекуле хирального центра не означает, что молекула хиральна». а) Докажите это положение. б) Может ли молекула, обладающая плоскостью симметрии, иметь хиральный центр (асимметрический атом), расположенный в этой плоскости? Приведите пример.

37. Бифенил представляет собой молекулу, в которой два бензольных кольца соединены простой связью. Каждое из этих колец плоское, однако они повернуты относительно друг друга по этой простой связи

Бифенил

а) Получены многие производные бифенила в оптически активной форме. Другими словами, некоторые производные бифенила могут быть разделены на энантиомеры. Одним из примеров является 6,6′-дифтор-2,2′-дифеновая кислота

6,6′-дифтор-2,2′-дифеновая кислота

Объясните, почему это соединение может существовать в виде энантиомеров. (Настоятельно рекомендуем построить модель.)

б) Нагревание одного из изомеров этого соединения приводит к потере оптической активности, но не вследствие «разложения» вещества. На самом деле, единственной причиной является превращение одного энантиомера в рацемическую смесь.

$$(+)\text{-6,6'-дифтор-2,2'-дифеновая кислота} \xrightarrow{\text{нагревание}} (\pm)\text{-6,6'-дифтор-2,2'-дифеновая кислота}$$

Объясните, каким образом нагревание ведет к рацемизации оптически активного бифенила (опять же полезно использовать модели).

в) Приведенные ниже производные бифенила могут быть разделены на энантиомеры. При нагревании оба они рацемизуются. Однако этот процесс рацемизации происходит для соединения А в 30 000 раз быстрее, чем для соединения Б. Объясните это различие.

```
 H        I     H        CO2H
  \      /       \      /
   C -- C         C -- C
  //     \\      //     \\
H-C        C----C        C-H
  \      /       \      /
   C == C         C == C
  /      \       /      \
HO2C      H     I        H
```

А

```
 I        I     H        CO2H
  \      /       \      /
   C == C         C == C
  /      \       /      \
H-C        C----C        C-H
  \\     //      \\     //
   C -- C         C -- C
  /      \       /      \
 H        H     I        I
```

Б

г) Можно ли расщепить на оптические антиподы следующее соединение? Объясните.

```
   I   NO2
    \ /
 (C6H3)-(C6H3)
    / \
   I   CO2H
```

38. При измерении оптического вращения раствора может возникнуть вопрос: *на основании чего можно сказать, что это право- или левовращающий образец? Теоретическое толкование этого* вопроса уже обсуждалось. Если соединение вращает плоскость поляризации вправо, это (+)-изомер, если вращение происходит влево, то это (—)-изомер. Но представим на момент реальный эксперимент (разд. 4.3) и мы увидим, что не просто ответить, вращает ли соединение на $+30°$ или на $-330°$. И вообще это не просто различить вращение на $n°$ в одном направлении и на $n \pm 180\ m°$ (где m — целое число) в противоположном.

На вопрос о знаке вращения оптически активного образца можно ответить косвенным образом. Представим себе, что раствор, содержащий 1,00 г/мл соединения, находится в поляриметре длиной 1 дм. Молекулярная масса равна 150. Наблюдаемое вращение $+30°$.

а) Вычислите удельное вращение соединения.

б) Вычислите наблюдаемое вращение и удельное вращение при концентрации раствора 1,05 г/мл.

в) Вычислите наблюдаемое вращение и удельное вращение начального раствора (1 г/мл) в трубке длиной 0,5 дм.

г) Получив результаты, вы увидите разницу между вращением $+30$ и $-330°$.

д) Можно ли таким путем различить вращение $+30$ и $+210°$? Объясните.

39. Приведите схему выделения энантиомера А из рацемической модификации А. Используйте все необходимые реагенты.

```
        CH3       CH3
        |         |
HO2C -- C -- CH2 -- C -- CH2CH3
        |         |
        CH3       H
```

А

40. Энантиомерно чистое соединение Б имеет наблюдаемое вращение 11° в определенных условиях. В этих же условиях какой-то образец Б имеет вращение 9°. Если эти данные достаточны, рассчитайте оптическую чистоту второго образца Б. Если данных не хватает, подумайте, какой информацией вы должны еще располагать.

41. Объясните, почему две показанные ниже аминокислоты имеют одну и ту же относительную конфигурацию, но различные абсолютные конфигурации?

CO_2H | H_2N—C—H | CH_2SH

L-цистеин

CO_2H | H_2N—C—H | CH_2OH

L-серин

42. Дайте два названия *мезо*-винной кислоте, указав соответствующую конфигурацию хиральных центров.

43. 2,3-Пентадиен хирален, но не асимметричен. Он имеет ось симметрии. Определите эту ось с помощью моделей. Энантиомеры этого соединения см. в разд. 4.2.

5. АЛКИЛГАЛОГЕНИДЫ. РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

5.1. ВВЕДЕНИЕ

Большинство химиков-органиков понимают, что бесполезно просто запомнить факт: «Соединение X превращается в соединение Y», надо знать, *как* это происходит. Довольно скоро становится очевидным, что число подобных вопросов («как происходит?»), т. е. *механизмов реакций*, ограниченно, а накопление знаний того, «что происходит», без понимания того, «как происходит», равносильно приобретению одежды, когда нет места для ее хранения. Иными словами, возникает безнадежная, хаотическая ситуация. В этой и последующих главах мы увидим, как изучение стереохимии, кинетики и структуры продуктов реакции может быть использовано для определения механизма реакции.

Мы начнем с изучения так называемых реакций *ионного замещения алифатических соединений*, т. е. реакций, в которых замещение одной функциональной группы в производных алканов на другую происходит с участием ионов. Эти реакции в противоположность свободнорадикальному замещению алифатических соединений имеют исключительно важное значение в практическом повседневном органическом синтезе.

В большей части этой и последующих глав описание реакций иллюстрируется на примере алкилгалогенидов. Такой выбор обусловлен доступностью последних (их получение в большинстве случаев может быть осуществлено, минуя реакцию свободнорадикального галогенирования) и легкостью, с которой они вступают в реакции ионного замещения. Однако основные идеи, представленные в этих главах, применимы ко многим типам соединений, и мы будем неоднократно к ним возвращаться на протяжении всей книги.

5.2. S_N2-РЕАКЦИИ

Существуют два основных типа реакций ионного замещения алифатических соединений. Мы начнем с обсуждения простейшего из них — реакций S_N2.

ФАКТЫ. При нагревании (+)-2-иодбутана в ацетоне (растворитель средней полярности) никаких изменений не происходит и, что особенно важно, (—)-2-иодбутан при этом не образуется. Между тем, если нагревать (+)-2-иодбутан достаточно долго в ацетоне, *содержащем иодид натрия*, образуется рацемический 2-иодбутан, т. е. продукт состоит из эквимолярной смеси (+)- и (—)-2-иодбутанов. Если нагревание прекратить до завершения рацемизации, то реакционная смесь будет обогащена (+)-2-иодбутаном. Действительно, ни в одном случае в реакционной смеси *не удалось* обнаружить избыток (—)-2-иодбутана. Никакие другие органические соединения (назы-

ваемые побочными продуктами) не образуются в этой реакции.

$$\mathrm{(+)\text{-}CH_3CH(I)C_2H_5}\ \begin{cases} \xrightarrow[\text{нагревание}]{\text{ацетон}} \text{реакция не идет} \\ \xrightarrow[\text{продолжительное кипячение}]{\text{ацетон}/I^{\ominus}} (+)\text{-}C_2H_5CH(CH_3)I + (-)\text{-}I\text{—}CH(CH_3)C_2H_5 \quad (1:1) \\ \xrightarrow[\text{кратковременное кипячение}]{\text{ацетон}/I^{\ominus}} (+)\text{-}C_2H_5CH(CH_3)I > (-)\text{-}I\text{—}CH(CH_3)C_2H_5 \end{cases}$$

При нагревании (+)-2-иодбутана в ацетоне, содержащем меченый иодид натрия (это означает, что молекула NaI содержит радиоактивный изотоп ^{131}I, который будем обозначать *I), он частично становится радиоактивным. При кратковременном нагревании реакционной смеси радиоактивный изотоп включается только в (—)-2-иодбутан. Продолжительное нагревание этой же смеси дает рацемический продукт, в котором метка равномерно распределена между обоими энантиомерами 2-иодбутана. И наконец, если в смеси имеется большой избыток Na*I, то после продолжительного нагревания рацемический продукт оказывается полностью меченным.

$$\mathrm{(+)\text{-}C_2H_5CH(CH_3)I}\ \begin{cases} \xrightarrow[\text{кратковременное нагревание}]{\text{ацетон}/{}^{*}I^{\ominus}} C_2H_5CH(CH_3)I > {}^{*}I\text{—}CH(CH_3)C_2H_5 \\ \xrightarrow[\text{продолжительное нагревание}]{\text{ацетон и избыток }{}^{*}I^{\ominus}} C_2H_5CH(CH_3){}^{*}I + {}^{*}I\text{—}CH(CH_3)C_2H_5 \quad (1:1) \end{cases}$$

ПРЕДЛАГАЕМЫЙ МЕХАНИЗМ — БИМОЛЕКУЛЯРНОЕ НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ. Все эти факты можно понять, если объяснить механизм взаимодействия иодид-иона с 2-иодбутаном.

В этой реакции иодид-ион атакует связь углерод — иод и вытесняет (выталкивает) атом иода, который был связан с атомом углерода. Этот атом иода уходит, забирая с собой пару электронов, осуществлявшую связь углерод — иод в исходном соединении. Таким образом, он уходит в виде иодид-иона, что показано ниже:

$$:\ddot{\underset{..}{I}}:^{\ominus} + \mathrm{CH_3CH_2}\text{—}\overset{H}{\underset{H_3C}{C}}\text{—}\ddot{\underset{..}{I}}: \longrightarrow :\ddot{\underset{..}{I}}\text{—}\overset{H}{\underset{CH_3}{C}}\text{—}\mathrm{CH_2CH_3} + :\ddot{\underset{..}{I}}:^{\ominus}$$

Более точно можно сказать, что иодид-ион атакует меньшую долю C—I-связывающей молекулярной орбитали. *Поскольку в действительности атака иодид-иона представляет собой атаку одной из несвязывающих электронных пар иодида на атом углерода, можно сказать, что иодид-ион действует как* **нуклеофил**. (*Нуклеофилом* называется атом (или частица), который может отдать пару электронов любому элементу, иному, чем водород.) Иод, который вытесняется (*замещается*), называется **уходящей группой**.

В результате реакции нуклеофил оказывается связанным с тем атомом углерода, который был связан с уходящей группой. *Поскольку образование*

связи с нуклеофилом и *разрыв связи с уходящей группой происходят одновременно, эту реакцию называют* **согласованным процессом.** На рис. 5-1 реакция S_N2 изображена различными способами. На этом рисунке и на протяжении всей книги движение пары электронов изображается изогнутой стрелкой.

Переходное состояние в этой S_N 2-реакции достигается тогда, когда связи двух атомов галогена с атомом углерода становятся эквивалентными.

Рис. 5-1. Механизм S_N2-замещения.

Реакция начинается с атаки электронной пары нуклеофила $Nu^{\ominus}$ на тыльную сторону связи углерод — уходящая группа (C—L) (обозначена изогнутой стрелкой). Атом углерода в активированном комплексе имеет форму тригональной бипирамиды. А — простейший путь обозначения S_N2-процесса. В этой схеме можно видеть атаку электронной парой нуклеофила связи углерод — уходящая группа и разрыв этой связи. Активированный комплекс не показан. Это наиболее общий способ обозначения процессов S_N2. Б — перекрывание орбиталей в активированном комплексе. В — разрыв и образование связей (пунктирные линии). На схеме Г представлена конкретная обсуждаемая реакция.

Создается впечатление, что в переходном состоянии нарушается правило октета, так как атакуемый атом имеет на внешней оболочке 10 электронов, однако они принадлежат ему лишь частично. Частичное связывание между нуклеофилом, уходящей группой и атакуемым атомом обозначается пунктирной линией. В целом, как это видно из рис. 5-1, реакция проходит с обращением относительной конфигурации. Иногда это обращение называют **вальденовским.**

Описанная выше реакция является реакцией замещения, так как нуклеофил вытесняет уходящую группу. Поскольку реакция является бимолеку-

лярным процессом (т. е. активированный комплекс образуют две частицы), механизм обозначают S_N2 — бимолекулярное нуклеофильное замещение (Substitution Nucleophilic bimolecular). Эта номенклатура и соответствующие сокращения были предложены К. К. Ингольдом *, основоположником теоретической органической химии. Английские химики сделали основной вклад в изучение S_N2-реакций.

Почему в результате реакции (+)-2-иодбутана с иодид-ионом получается (±)-2-иодбутан, а не исключительно (—)-2-иодбутан? В конце концов, разве мы не предположили, что реакция проходит с обращением конфигурации? Утверждение, что из каждой молекулы, претерпевающей реакцию S_N2, образуется молекула с противоположной относительной конфигурацией, является, безусловно, справедливым. Действительно, в начальный момент времени, когда в реакционной смеси находятся только молекулы (+)-2-иодбутана, каждый S_N2-акт ведет исключительно к молекуле (—)-2-иодбутана. Однако по мере того, как количество (+)-2-иодбутана уменьшается, количество (—)-2-иодбутана увеличивается и, следовательно, возрастает вероятность взаимодействия иодид-иона с одной из образовавшихся молекул (—)-2-иодбутана (продукт реакции). *И наконец, когда в реакционной смеси окажется эквимолярное количество (+)- и (—)-2-иодбутанов, взаимодействие иодид-иона с (+)- и (—)-энантиомерами станет равновероятным. С этого момента и далее состав реакционной смеси будет оставаться неизменным, т. е. рацемическим.*

Описанные реакции представляют собой частный случай S_N2-замещения, так как они полностью обратимы; кроме того, нуклеофил и уходящая группа идентичны, если пренебречь изотопными различиями. В более общем случае, когда нуклеофил и уходящая группа неодинаковы, в результате S_N2-реакций действительно происходит обращение конфигурации. В приведенном ниже примере обратная реакция затруднена из-за того, что хлорид натрия нерастворим в ацетоне.

Реакция:

$$Na^{\oplus}I^{\ominus} + (H)(CH_3)(C_2H_5)C{-}Cl \xrightarrow{\text{ацетон}} I{-}C(H)(CH_3)(C_2H_5) + Na^{\oplus}Cl^{\ominus}\downarrow$$ необратимая S_N2-реакция

Механизм:

$$:\ddot{I}:^{\ominus} + (H)(H_3C)(C_2H_5)C{-}\ddot{Cl}: \longrightarrow :\ddot{I}{-}C(H)(CH_3)(C_2H_5) + :\ddot{Cl}:^{\ominus}$$

нуклеофил — уходящая группа

---

1. В колбе находится одна молекула (R)-2-иодбутана и один иодид-ион. а) Нарисуйте правильную абсолютную конфигурацию исходного соединения. Опишите продукт (включая его абсолютную конфигурацию) первого удачного столкновения алкилгалогенида и иодид-иона. Ведет ли это к «рацемизации»? б) Если в колбе находятся две молекулы (R)-2-иодбутана и один иодид-ион, то каким будет следствие первого удачного столкновения алкилгалогенида и иодид-иона? Ведет ли это к рацемизации? в) Существуют ли допущения в следующем утверждении: «(R)-2-Иодбутан может быть рацемизован реакцией с иодид-ионом»?

---

* Помимо выдающейся научной деятельности К. К. Ингольд написал один из наиболее замечательных учебников по теоретической органической химии (*Ингольд К.*, Теоретические основы органической химии.— М.: Мир, 1973).

2. В колбе находятся две молекулы (R)-2-хлорпентана и один иодид-ион. Опишите минимум реакций, приводящих к рацемическому продукту. Напишите абсолютные конфигурации.

3. а) В колбе содержатся две молекулы (2R,3R)-2-хлор-3-метилпентана и один хлорид-ион. Что образуется в результате первого удачного столкновения алкилгалогенида с ионом галогена? Какова конфигурация исходного соединения: *трео* или *эритро*? б) Какова конфигурация продукта? в) Может ли S_N2-реакция между большим количеством (2R,3R)-2-хлор-3-метилпентана и хлорид-ионом привести к рацемизации? г) Будет ли конечный продукт оптически активным? Объясните.

4. Напишите формулу продукта реакции одной молекулы каждого из нижеследующих соединений с бромид-ионом. Назовите каждый продукт реакции.

а) (R)-2-бромбутан в) (R)-2-хлорпентан
б) (S)-2-бромбутан г) (S)-1-хлор-2-метилбутан

ПРОВЕРКА МЕХАНИЗМА. Если согласованный процесс, приведенный выше, правильно описывает механизм S_N2-реакции, то это означает, что имеется возможность оценить влияние изменения условий на протекание

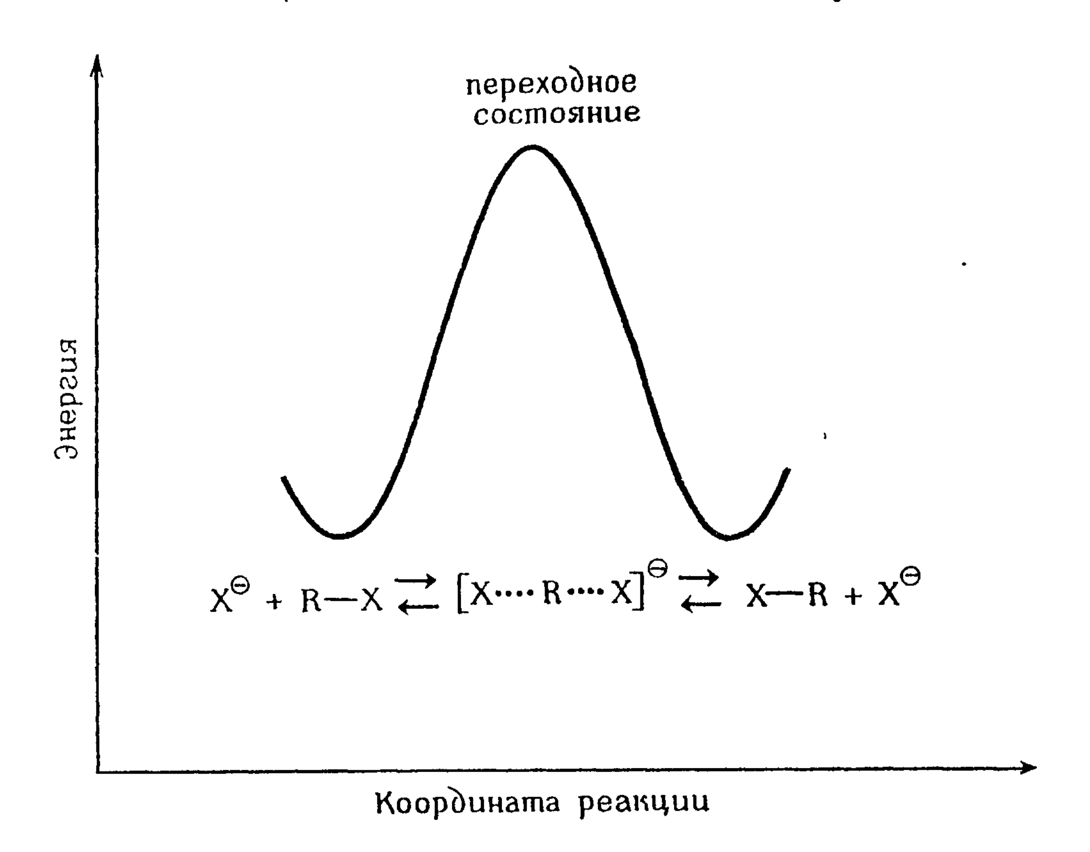


Рис. 5-2. Энергетический профиль S_N2-замещения. Активированный комплекс образуется в переходном состоянии.

реакции. Мы обсудим следующие факторы: а) влияние изменения концентрации исходных соединений на скорость реакции (кинетика), б) влияние алкильных заместителей на скорость реакции и в) влияние природы растворителя на скорость реакции.

1. Кинетика*. Как видно из рис. 5-2, стадия, на которой появляется продукт реакции, совпадает с лимитирующей (определяющей общую скорость процесса) стадией. (Это означает, что реакция является одностадийным, т. е. согласованным, процессом.) Как известно, скорость S_N2-реакции прямо пропорциональна концентрациям субстрата и нуклеофила; говорят, что реакция имеет *первый* частный *порядок* по субстрату, *первый* частный *порядок* по нуклеофилу и суммарно — *второй порядок.* Скорость этой S_N2-реакции выражается следующим уравнением:

$$v = k[\mathrm{RI}]\,[\mathrm{I}^{\ominus}],$$

---

* После того как вы прочтете обсуждение кинетики, вы можете попробовать решить задачи 44 и 53.

где v — скорость реакции, k — константа скорости реакции (коэффициент пропорциональности), [RI] и [I$^{\ominus}$] — молярные концентрации. Исходя из этого уравнения, можно ожидать, что увеличение вдвое концентрации либо исходного соединения (алкилиодида), либо нуклеофила (иодид-иона) будет увеличивать скорость реакции в 2 раза. Если же удвоить концентрации обоих компонентов, то скорость реакции должна увеличиться в 4 раза.

В кинетике **порядком реакции** по данному соединению называют степень, в которой его концентрация входит в уравнение скорости реакции; общий порядок представляет собой сумму этих степеней. Не следует смешивать понятия «молекулярность» и «порядок» реакции. Первое связано с нашим представлением о механизме реакции, тогда как второе определяется экспериментально.

Кинетический порядок реакции по данному реагенту определяется путем изменения концентрации только этого реагента и оценки влияния такого изменения на суммарную скорость реакции. Например, если при повышении концентрации данного соединения вдвое скорость увеличивается в 2 раза, то это реакция первого порядка (2^1) по данному реагенту. Если при увеличении концентрации вдвое скорость реакции увеличивается в 4 раза, то это реакция второго порядка (2^2) по этому реагенту. Ниже для иллюстрации приведено уравнение скорости реакции, которая имеет первый порядок по А и второй порядок по Б. Это означает, что, сохраняя концентрацию А постоянной и повышая концентрацию Б втрое, мы увеличим скорость реакции v в 9 раз; но, сохраняя постоянной концентрацию Б и повышая концентрацию А втрое, мы увеличим скорость реакции в 3 раза:

$$v = k[\text{А}]\,[\text{Б}]^2$$

Любые частицы, которые вступают в реакцию, могут найти отражение в кинетическом уравнении, если только они не участвуют в стадиях после лимитирующей стадии; таким образом, в уравнении может быть любое число членов.

Молекулярность многостадийного процесса условно определяется как число молекул, претерпевающих ковалентные изменения на лимитирующей стадии. Поэтому нет причин для совпадения молекулярности и порядка реакции, хотя это часто имеет место. Примером различия между порядком и молекулярностью является *реакция псевдопервого порядка*.

Если концентрация нуклеофила очень высока, то небольшие изменения его концентрации практически не окажут влияния на скорость реакции. Вместо уравнения $v = k$ [субстрат] [нуклеофил] реакция будет подчиняться уравнению $v = k$ [субстрат]. Этот тип реакций называют реакциями псевдопервого порядка. Например, можно ожидать, что реакции, в которых растворитель в то же время является нуклеофилом, будут подчиняться кинетике псевдопервого порядка. Иллюстрацией этого является реакция между метилиодидом (субстрат) и водой (нуклеофил), причем концентрация нуклеофила составляет около 55 М.

Уравнение реакции:

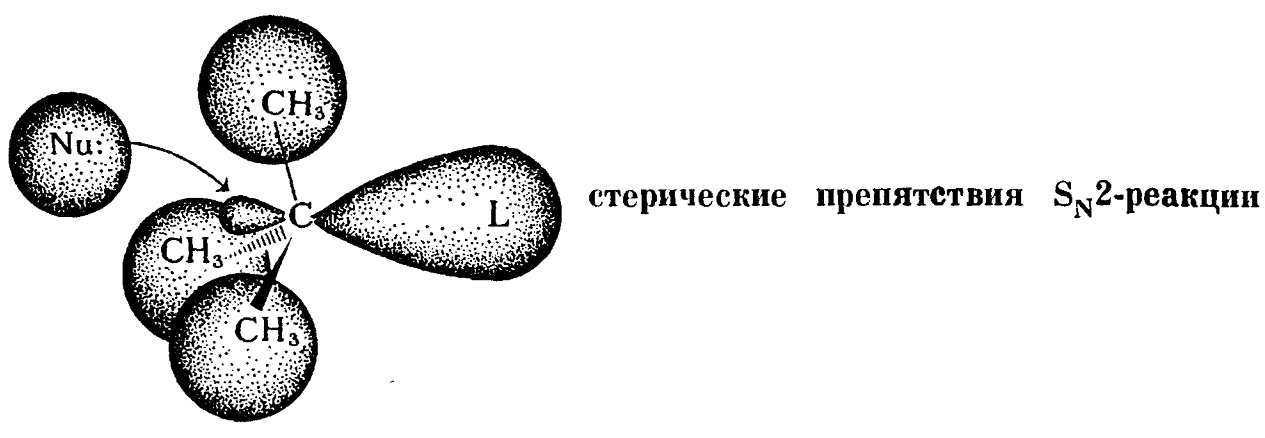
$$CH_3I + H_2O \rightarrow CH_3OH + HI$$

Механизм:

активированный комплекс

2. ***Природа заместителей, связанных с атакуемым атомом.*** *По сравнению с другими гибридными состояниями углерода реакции S_N2 наиболее легко протекают у sp^3-гибридизованного атома.* Так как в S_N2-реакциях атаке подвергается тыльная сторона связи С — L, то наличие большого числа групп, связанных с атомом углерода, несущим уходящую группу L, должно мешать нуклеофильной атаке. Существование *стерических затруднений* в S_N2-реакциях подтверждается данными, приведен-

ными в табл. 5-1.



Хотя эти данные и указывают, что *трет*-бутилбромид, например, реагирует с бромид-ионом медленнее, чем метилбромид, они не дают никакой

Таблица 5-1

Усредненные сравнительные данные по влиянию алкильных групп на скорости S_N2-реакций

$Nu^{\ominus} + Alk-L \rightarrow Alk-Nu + L^{\ominus}$ [a]

Алкильная группа	Относительная скорость замещения
$-CH_3$	30
$-CH_2CH_3$	1
$-CH_2(CH_3)_2$	0,03
$-C(CH_3)_3$	~0
$-CH_2C(CH_3)_3$	$1\cdot10^{-5}$
$-CH_2-CH=CH_2$	50

[a] $Nu^{\ominus}$ — нуклеофил, L — уходящая группа.

информации о конечном выходе продукта. Фактически S_N2-реакции протекают с высоким выходом в случае первичных субстратов (например, этилбромид) и со средним выходом — в случае вторичных субстратов (например, изопропилбромид).

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2Cl + NaI \xrightarrow[\text{нагревание}]{\text{ацетон}} CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2I + NaCl\downarrow$$

1-хлорпентан — 1-иодпентан (90%)

$$CH_3CH_2CHClCH_2CH_3 + NaI \xrightarrow[\text{нагревание}]{\text{ацетон}} CH_3CH_2CHICH_2CH_3 + NaCl\downarrow$$

3-хлорпентан — 3-иодпентан (70%)

S_N2-Реакции в случае третичных субстратов (например, R_3C — L) осуществляются с очень низкими выходами (<1%). В общем случае уменьшение скорости S_N2-реакции приводит к тому, что с основной реакцией начинают конкурировать побочные процессы.

$$CH_3CH_2C(CH_3)ClCH_2CH_3 + NaI \xrightarrow[\text{нагревание}]{\text{ацетон}}\!\!\!\!\!\!\!/\;\; CH_3CH_2C(CH_3)ICH_2CH_3 + NaCl\downarrow$$

3-хлор-3-метилпентан (третичный алкилгалогенид) — 3-иод-3-метилпентан (не образуется)

Исключением из этого правила являются реакции S_N2-замещения в ряду неопентильных соединений. Хотя неопентильная группа и является первичной алкильной группой (типа RCH_2 —), неопентилгалогениды в ус-

ловиях осуществления реакций S_N2 подвергаются замещению с очень малой скоростью. Это объясняется стерическими препятствиями для нуклеофильной атаки, создаваемыми β-метильными группами неопентильного радикала. Одним из примеров может служить очень медленная реакция неопентилхлорида с иодид-ионом.

Реакция:

$$I^{\ominus} + CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|\beta}}{C}}-\overset{\alpha}{CH_2}-Cl \xrightarrow[\text{очень медленно}]{S_N2} CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-CH_2-I + Cl^{\ominus}$$

Механизм:

$$I^{\ominus}\; \underset{\underset{Cl}{|}}{CH_2}-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-CH_3 \longrightarrow I-CH_2-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-CH_3 + Cl^{\ominus}$$

Активированный комплекс S_N2-процесса при «неопентильном» атоме углерода:

$$\overset{\delta-}{I}\cdots\overset{\overset{(H_3C)_2C-CH_3}{|\beta}}{\underset{\alpha\; H\;\; H}{C}}\cdots Cl^{\delta-}$$

Аллилбромид $CH_2=CH-CH_2-Br$ — первичный галогенид, реагирует по S_N2-типу несколько быстрее этилбромида и гораздо быстрее неопентилбромида (табл. 5-1). Поскольку этилбромид принят нами за стандарт (согласно табл. 5-1, относительная скорость его реакции равна 1), мы должны полагать, что *в случае аллилбромида S_N2-реакция ускоряется*. Почему это происходит? Простейший ответ, который, однако, порождает и новый вопрос, состоит в том, что реакция ускоряется вследствие стабилизации переходного состояния S_N2-процесса (понижение энергии активированного комплекса и соответственно уменьшение энергии активации процесса). Теперь надо задать следующий вопрос: «Почему активированный комплекс S_N2-реакции в случае аллилбромида обладает меньшей энергией, чем в случае этилбромида?» Предполагают, что стабилизация активированного комплекса в реакциях с участием аллилбромида осуществляется благодаря взаимодействию (перекрыванию) π-электронной системы с образующимися и разрывающимися в этом комплексе связями. Точное обоснование того, что перекрывание π-орбиталей стабилизирует переходное состояние, не может быть сделано без детальных математических выкладок.

π-перекрывание, стабилизирующее S_N2-активированный комплекс

5. 6-Хлор-1-гексен ($CH_2=CH(CH_2)_3CH_2Cl$) взаимодействует с метоксид-ионом $CH_3O^{\ominus}$ в S_N2-условиях медленнее, чем аллилхлорид, но примерно с такой же скоростью, как и 1-хлоргексан. Объясните.

6. Относительная реакционная способность ряда алкилбромидов в приведенной ниже реакции следующая: G = H, 100; G = CH_3, 3; G = C_2H_5, 1; G = $CH(CH_3)_2$, 0,1; G = $C(CH_3)_3$, 0,0001. Объясните эти результаты.

$$GCH_2Br + CH_3CH_2O^{\ominus} \rightarrow GCH_2OCH_2CH_3 + Br^{\ominus}$$

7. (+)-4-Иод-3,3-диметилгексан не рацемизуется под действием иодид-ионов (S_N2-условия) и не включает метку при использовании меченого иодид-иона. Объясните.

3. Влияние растворителей. Увеличение полярности растворителя несколько понижает скорость обмена галоген — галоген (реакция Финкельштейна). Чтобы объяснить этот факт, мы должны оценить влияние растворителя как на исходное соединение, так и на активированный комплекс. В исходном соединении имеется полный отрицательный заряд, локализованный на анионе, и этот заряд стабилизируется в значительной мере взаимодействием с растворителем. С другой стороны, в активированном комплексе

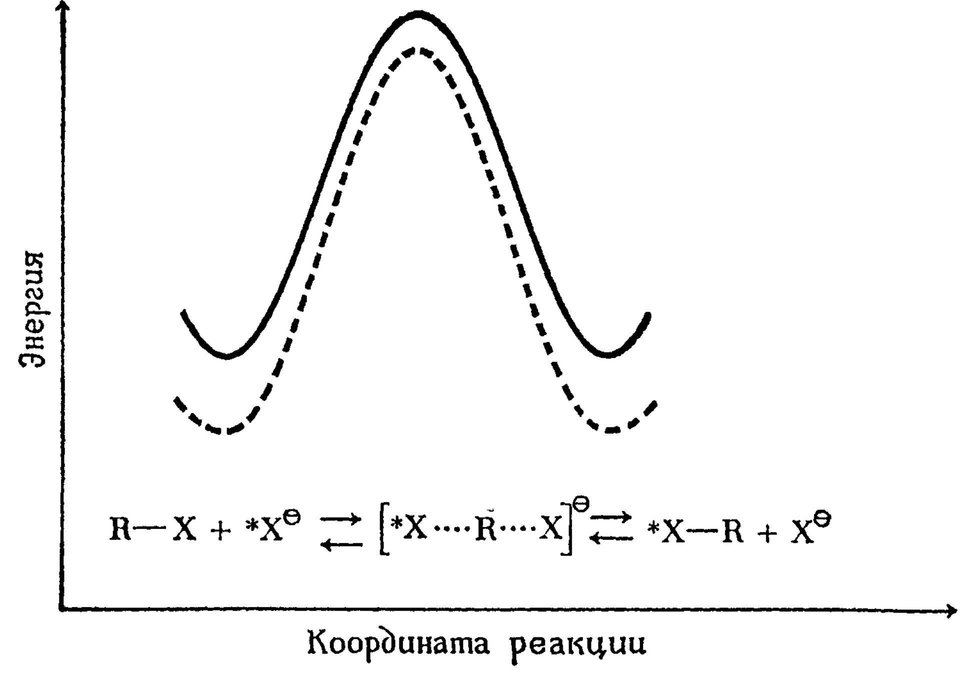


Рис. 5-3. Влияние полярности растворителя на S_N2-процесс обмена галогена на галоген.

Повышение полярности растворителя стабилизирует активированный комплекс в меньшей степени, чем исходное соединение и продукты реакции. Поэтому увеличение полярности растворителя приводит для этого типа реакций S_N2 к увеличению энергии активации и небольшому уменьшению скорости реакции. - - - более полярный растворитель; ——— менее полярный растворитель.

отрицательный заряд распределен между обоими атомами галогенов. По этой причине взаимодействие с растворителем оказывает неодинаковое стабилизирующее влияние на активированный комплекс и на исходное соединение. При увеличении полярности растворителя исходное соединение стабилизируется в большей степени, чем активированный комплекс, и поэтому увеличивается разность энергий исходного вещества и активированного комплекса, а стало быть, и энергия активации. Результатом этого является уменьшение скорости реакции (рис. 5-3).

Раньше исследования S_N2-реакций осуществлялись в растворителях, способных образовывать водородные связи, так называемых *протонных растворителях*. Новые возможности в области синтеза и изучения механизмов реакций открылись недавно при использовании *биполярных апротонных растворителей*, т. е. растворителей с высокой диэлектрической проницаемостью, но не способных к образованию водородных связей. Там, где в свое время этанол, диоксан, водный спирт и ацетон являлись традиционными растворителями для S_N2-реакций, сейчас доминирующее значение имеют диметилсульфоксид (ДМСО), сульфолан, гексаметилфосфотриамид (ГМФТ) и диметилформамид (ДМФА). В табл. 5-2 представлены диэлектри-

Таблица 5-2

Диэлектрические проницаемости растворителей (20° С)

Диэлектрическая проницаемость	Соединение	Формула	Т. кип., °С
80	Вода [а]	H_2O	100
59	Муравьиная кислота [а]	HCO_2H	100
45	Диметилсульфоксид [б]	$(CH_3)_2SO$	189
38	N,N-Диметилформамид [б]	$(CH_3)_2NCHO$	153
25	Ацетон [б]	$(CH_3)_2CO$	57
24	Этанол [а]	CH_3CH_2OH	79
17	Аммиак [а]	NH_3	—33
6	Уксусная кислота [а]	CH_3CO_2H	118
4	Диэтиловый эфир	$(CH_3CH_2)_2O$	35
3	Бензол	C_6H_6	80
2	Гексан	$CH_3(CH_2)_4CH_3$	69
2	Диоксан [в]	$O(CH_2CH_2)_2O$	101

[а] Протонные растворители, т. е. растворители, которые могут служить донором водородных связей.

[б] Диполярные апротонные растворители, т. е. растворители, имеющие сравнительно высокие диэлектрические проницаемости, но не способные образовывать водородные связи. Эти растворители наиболее часто используются в S_N2-реакциях наряду с этанолом.

[в] 1,4-Диоксан — более правильное, но реже используемое название.

ческие проницаемости обычных органических растворителей. В общем случае, чем больше величина диэлектрической проницаемости растворителя, тем выше его полярность *.

диоксан

диметилсульфоксид (ДМСО)

сульфолан

$((CH_3)_2N)_3P^{\oplus}—O^{\ominus}$

гексаметилфосфотриамид (ГМФТА) (канцероген)

$(CH_3)_2NC(=O)H$

диметилформамид (ДМФА)

Преимущество диполярных апротонных растворителей можно увидеть на примере превращения 1,3-дихлорпропана в 1,3-дицианпропан, протекающего по S_N2-механизму: скорость этой реакции в ДМСО примерно в 1000 раз больше, чем в водном этаноле.

$$2N{\equiv}C:^{\ominus} + Cl-CH_2CH_2CH_2-Cl \rightarrow NC-CH_2CH_2CH_2-CN + 2Cl^{\ominus}$$

цианид-ион 1,3-дихлорпропан 1,3-дицианпропан

* Термины «полярный» и «диполярный» используются для описания структуры с некоторым разделением зарядов в молекуле.

5.3. БОЛЕЕ ПОДРОБНОЕ РАССМОТРЕНИЕ S_N2-РЕАКЦИЙ

Материал, приведенный в предыдущем разделе, вовсе не следует рассматривать как свидетельство того, что в S_N2-реакциях в качестве нуклеофила или отщепляющейся группы могут участвовать только галогены. В определении, которое было приведено, говорилось, что нуклеофилом является любое соединение, способное быть донором пары электронов, и, следовательно, класс нуклеофилов не ограничивается только анионами. Аналогично тот факт, что большинство уходящих групп уходит в виде анионов, еще не является необходимым условием того, что уходящая группа будет анионом. Более того, в реакциях S_N2 в качестве атакуемого атома может выступать не только атом углерода, но и атомы серы, брома, кремния, олова и других элементов. Однако общим для всех этих процессов является то обстоятельство, что нуклеофил атакует наиболее электроположительный участок поляризованной ковалентной связи.

$$\underset{\text{нуклеофил}}{Nu:} \curvearrowright \overset{\delta+}{X} - \overset{\delta-}{Y}$$

нуклеофил, атакующий электронодефицитный участок поляризованной ковалентной связи

НУКЛЕОФИЛЫ И НУКЛЕОФИЛЬНОСТЬ. Любой донор электронной пары является нуклеофилом, когда он атакует сравнительно электронодефицитный центр. Однако если электронной парой нуклеофила атакуется атом водорода, то реакция рассматривается как кислотно-основная, а нуклеофил называется *основанием*. *Все основания представляют собой нуклеофилы*, хотя они обладают неодинаковой эффективностью в S_N2-реакциях. Все нуклеофилы являются основаниями, хотя они могут и не быть «хорошими» основаниями, т. е. частицами, легко присоединяющими протоны. Термины «нуклеофил» и «основание» могут быть использованы для описания одних и тех же частиц, но участвующих в различных реакциях. Например, ион $OH^{\ominus}$, который взаимодействует с метилбромидом по S_N2-механизму, образуя метанол, является *нуклеофилом*. Вместе с тем ион $OH^{\ominus}$ выступает в качестве *основания*, когда он реагирует с метанолом с образованием метилат-иона.

$$H-\ddot{O}:^{\ominus} + \underset{\text{метилбромид}}{CH_3-Br} \longrightarrow \underset{\text{метанол}}{H-\ddot{O}-CH_3} + :\ddot{Br}:^{\ominus} \qquad OH^{\ominus}\text{ — нуклеофил}$$

$$H-\ddot{O}:^{\ominus} + \underset{\text{метанол}}{H-\ddot{O}-CH_3} \rightleftarrows H-\ddot{O}-H + \underset{\text{метилат-ион}}{:\ddot{O}^{\ominus}-CH_3} \qquad OH^{\ominus}\text{ — основание}$$

Гидрид натрия ($Na^{\oplus}H^{\ominus}$), взаимодействуя с метанолом, дает метилат натрия и водород:

$$NaH + CH_3OH - \underset{\text{метилат натрия}}{CH_3O^{\ominus}Na^{\oplus}} + H_2$$

В кислотно-основной реакции гидрид-ион выступает как основание (донор пары электронов):

$$H:^{\ominus} + H-\ddot{O}-CH_3 \longrightarrow H-H + {}^{\ominus}:\ddot{O}-CH_3$$

Перенос протона обычно осуществляется быстро. Поэтому **основность**, как правило, определяется положением равновесия реакции, а не скоростью достижения равновесия. Поскольку положение любого равновесия является функцией разности энергий конечного и исходного состояний, **основность часто описывают как «термодинамическое свойство»:**

Основание + кислота → «соль»

$$\frac{[\text{«соль»}]}{[\text{основание}]\,[\text{кислота}]}\ \text{определяет «основность»}$$

Нуклеофильное замещение обычно протекает медленнее, чем перенос протона. Поэтому обычно скорость нуклеофильного замещения изучать проще, чем скорость реакций переноса протона. **Нуклеофильность** частицы является мерой того, насколько быстро она может реагировать в процессах замещения. **Нуклеофильность считается «кинетическим» свойством.**

ЧТО ТАКОЕ ХОРОШИЙ НУКЛЕОФИЛ? Частица, являющаяся нуклеофилом, должна иметь пару электронов, которую можно отдать другому атому. Вообще, чем сильнее атом удерживает пару электронов, тем меньше вероятность того, что он сможет действовать в качестве нуклеофила. Все валентные электроны атома можно классифицировать как а) несвязывающие, б) участвующие в π-связи или в) участвующие в σ-связи. Электроны, участвующие в σ-связи, удерживаются атомом наиболее сильно. Следовательно, σ-связывающие электроны могут участвовать в нуклеофильной атаке крайне *редко*. Менее прочно удерживаются атомом π-связывающие электроны. Поэтому с большей вероятностью они могут участвовать в нуклеофильной атаке. *Наименее прочно удерживаются несвязывающие электроны, откуда следует, что атом, выступая в качестве нуклеофила, использует, как правило, несвязывающие электроны:*

несвязывающие электроны $\gg$ π-связывающие электроны $\gg$ σ-связывающие электроны **порядок нуклеофильности**

Нуклеофил атакует наиболее положительный участок поляризованной связи углерод — уходящая группа. Чем больше электроотрицательность атакующего атома, тем легче ему найти тот атом углерода, который он должен атаковать. *Поэтому анионы являются более сильными нуклеофилами, чем сопряженные им кислоты* *. Например, $OH^{\ominus}$ — более сильный нуклеофил, чем H—OH. Ниже приводятся другие примеры.

$SH^{\ominus} > H-SH$; $RO^{\ominus} > R-OH$; $Cl^{\ominus} > H-Cl$ **нуклеофильность аниона больше нуклеофильности сопряженной кислоты**

При движении сверху вниз в группе периодической системы элементов размеры атомов увеличиваются. Например, относительные размеры атомов галогенов изменяются в следующем порядке: I > Br > Cl > F. *В протонном растворителе (типа этанола) нуклеофильность аниона обычно тем больше, чем больше размер аниона.* Поэтому нуклеофильность атома в группе периодической системы элементов повышается при движении сверху вниз. Это соот-

* Сопряженная кислота (НА) аниона (A^-)— это продукт реакции аниона с **протоном** ($A^{\ominus} + H^{\oplus} \rightarrow H-A$).

ветствует ряду нуклеофильности галогенов:

$$I^{\ominus} > Br^{\ominus} > Cl^{\ominus} > F^{\ominus}$$ **ряд нуклеофильности галогенов**

По этим же причинам RSH является лучшим нуклеофилом, чем ROH, $RS^{\ominus}$— лучшим нуклеофилом, чем $RO^{\ominus}$, и $PH_2^{\ominus}$ — лучшим нуклеофилом, чем $NH_2^{\ominus}$.

Влияние размера атома на нуклеофильность отчасти связано с *поляризуемостью* атома, выступающего в качестве нуклеофила. (Под *поляризуемостью* мы понимаем способность внешнего электронного облака атома претерпевать деформацию.) Чем больше поляризуемость атома, тем легче деформируется внешнее электронное облако. В свою очередь, чем больше поляризуемость атома, тем быстрее его электронное облако реагирует на небольшой положительный заряд, локализованный на атакуемом атоме углерода. *Но какие атомы обладают большей поляризуемостью*? Те, размер которых больше, потому что в больших атомах внешние электроны расположены на большем расстоянии от положительно заряженного ядра. Теперь можно сказать, что в протонных растворителях $I^{\ominus}$ является более сильным нуклеофилом, чем $Br^{\ominus}$, потому что $I^{\ominus}$ больше по размеру, чем $Br^{\ominus}$, и, следовательно, легче поляризуется.

Общий порядок реакционноспособности нуклеофилов в *протонных растворителях* следующий:

$$HS^{\ominus},\ RS^{\ominus} > I^{\ominus} > Br^{\ominus} > RO^{\ominus} > Cl^{\ominus} > H_3C-C(=O)O^{\ominus} > O^{\ominus}-\overset{\oplus}{N}(=O)O^{\ominus}$$

меркаптид > иодид > бромид > алкоксид > хлорид > ацетат > нитрат

---

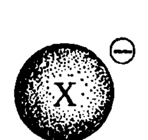
8. Предскажите, какие продукты образуются в результате S_N2-реакций каждого из приведенных ниже нуклеофилов с (±)-2-иодоктаном.

а) $Cl^{\ominus}$
б) $I^{\ominus}$
в) $HS^{\ominus}$
г) NH_3
д) $CH_3C(=O)\overset{\ominus}{C}H_2$
е) (R)-$CH_3CH(O^{\ominus})CH_2CH_3$
ж) (S)-$CH_3CH(O^{\ominus})CH_2CH_3$
з) (R, S)-$CH_3CH(O^{\ominus})CH_2CH_3$

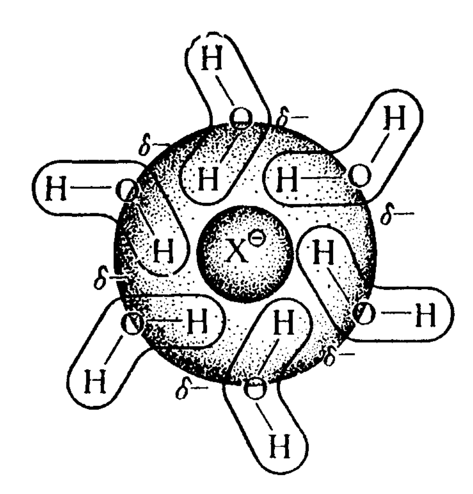
ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА НУКЛЕОФИЛЬНОСТЬ. Только что представленный ряд нуклеофильности (например, $I^{\ominus} > Br^{\ominus} > Cl^{\ominus}$) является обычным. Эта зависимость наблюдается в протонных растворителях типа этанола. Если протонный растворитель *заменить* диполярным апротонным, то и порядок нуклеофильности изменится. Например, в N,N-диметилформамиде (ДМФА) порядок нуклеофильности для галогенов становится следующим:

$$Cl^{\ominus} > Br^{\ominus} > I^{\ominus}$$ **порядок нуклеофильности в** $H-C(=O)-N(CH_3)_2$ **(ДМФА)**

Как объяснить такое влияние растворителя на нуклеофильность? Для того чтобы ответить на этот вопрос, отметим сначала, что анион в протонном растворителе стабилизирован за счет образования водородных связей. В небольших по размеру анионах отрицательный заряд распределен в сравнительно небольшом объеме. Поскольку заряженные частицы стабилизируются распределением заряда («размазыванием»), анионы малого размера, образуя водородную связь с растворителем, способствуют распределению заряда и тем самым понижению их энергии.



небольшой анион; заряд распределен по поверхности небольшой сферы



небольшой анион, сольватированный за счет образования водородных связей с растворителем; в результате отрицательный заряд распределен в большем объеме

В бо́льших анионах отрицательный заряд распределен в сравнительно большом объеме и без помощи растворителя. *Следовательно, образование водородных связей гораздо важнее для стабилизации анионов малого размера, чем для стабилизации анионов большого размера.* К сожалению, сильное взаимодействие между растворителем и анионом малого размера подавляет его нуклеофильность. *Почему?* Потому что прежде, чем приобрести свойства нуклеофила, анион должен затратить энергию для того, чтобы освободиться от растворителя. *Больший анион освобождается от растворителя с меньшей затратой энергии, и потому в протонных растворителях он будет обладать свойствами более сильного нуклеофила.*

Апротонный растворитель типа N,N-диметилформамида не способен сольватировать анионы за счет образования водородных связей с ними, поскольку растворитель не содержит атомов водорода, способных к образованию водородных связей. Следовательно, в апротонных растворителях анионы сольватированы в меньшей степени, чем в протонных. На практике химики называют анионы в апротонных растворителях «голыми». Благодаря этим обстоятельствам небольшой анион богаче энергией, чем большой, и является поэтому более сильным нуклеофилом. Таким образом, $Cl^{\ominus}$, который меньше, чем $Br^{\ominus}$ или $I^{\ominus}$, будет более сильным нуклеофилом, чем $Br^{\ominus}$ или $I^{\ominus}$ (в диполярном апротонном растворителе) *.

УХОДЯЩИЕ ГРУППЫ. Некоторые функциональные группы являются превосходными уходящими группами. Вообще хорошие уходящие группы, покидая молекулу, образуют устойчивые ионы (или молекулы). Плохие уходящие группы образуют нестойкие ионы (или молекулы).

Одно из применений этого правила состоит в том, что *сильные основания обычно бывают плохими уходящими группами.* К их числу относятся, на-

* См. задачу 52 для получения информации о протекании реакции в отсутствие растворителя.

пример, $OH^{\ominus}$, $NH_2^{\ominus}$, $RO^{\ominus}$, $R_2N^{\ominus}$, $CH_3^{\ominus}$ и $H^{\ominus}$. Так, бромид-ион *не* будет реагировать ни с метанолом с образованием метилбромида, ни с этаном с образованием метилбромида или этилбромида. Эти три реакции представлены ниже:

$$\left.\begin{array}{l} Br^{\ominus} + CH_3{-}OH \not\rightarrow CH_3{-}Br + OH^{\ominus} \\ Br^{\ominus} + CH_3{-}CH_3 \not\rightarrow CH_3{-}Br + CH_3^{\ominus} \\ Br^{\ominus} + CH_3CH_2{-}H \not\rightarrow CH_3CH_2{-}Br + H^{\ominus} \end{array}\right\} \text{не осуществляются}$$

Гидроксид-ион является более сильным основанием, чем вода. Не удивительно, что вода является лучшей, чем гидроксид-ион, уходящей группой. Разумеется, что для того, чтобы вода была уходящей группой, мы должны оперировать субстратом, в котором протон присоединен к гидроксильной группе (например, $R - \overset{\oplus}{O}H_2$). Пример такой реакции замещения в протонированном спирте приведен ниже:

$$Nu:^{\ominus} + R{-}\overset{\oplus}{\ddot{O}}H_2 \longrightarrow R{-}Nu + H{-}\ddot{\underset{..}{O}}{-}H$$

протонированный спирт

Рассмотрим, как практически используется идея о том, что «вода является лучшей уходящей группой, чем гидроксид-ион». Выше было показано, что реакция взаимодействия метанола с бромид-ионом с образованием метилбромида *не происходит*. *Однако предположим, что мы имеем метанол и хотим превратить его в метилбромид.* Реакцию метанола с бромид-ионом мы будем проводить не в нейтральном, а в кислом растворе. *В этом случае гидроксильная группа метанола будет протонирована и бромид-иону нужно будет вытеснить воду, а не гидроксид-ион.* Ниже представлена реакция метанола с бромистоводородной кислотой (которая поставляет как протон, так и бромид-ион):

$$CH_3{-}\ddot{O}{-}H + H{-}\ddot{\underset{..}{Br}}: \rightleftharpoons CH_3{-}\overset{\oplus}{\ddot{O}}H_2 + :\ddot{\underset{..}{Br}}:^{\ominus}$$ образование протонированного спирта

$$:\ddot{\underset{..}{Br}}:^{\ominus} + CH_3{-}\overset{\oplus}{\ddot{O}}H_2 \longrightarrow CH_3{-}\ddot{\underset{..}{Br}}: + H{-}\ddot{\underset{..}{O}}{-}H$$ вытеснение воды

Мы убедились, что хорошие основания обычно бывают плохими уходящими группами. К этому можно добавить, что *слабые основания обычно являются хорошими уходящими группами.* Действительно, можно сказать, что **существует обратное соотношение между основностью частицы и ее способностью быть уходящей группой.** Наилучшие уходящие группы — сульфонаты — обладают очень слабыми основными свойствами *. Как следует из нижеприведенных структур, сульфонаты можно рассматривать как произ-

* Если соединение является сильной кислотой (например, HA), то отвечающий ей анион (например, $A^{\ominus}$) будет слабым основанием. Если соединение является слабой кислотой, то ее анион будет сильным основанием.

водные серной кислоты:

$$HO-S(=O)_2-OH \qquad H_3C-S(=O)_2-OH \qquad H_3C-S(=O)_2-O^{\ominus}$$

серная кислота; метансульфокислота; метансульфонат-ион * (отличная уходящая группа)

$$CH_3-C_6H_4-S(=O)_2-OH \qquad CH_3-C_6H_4-S(=O)_2-O^{\ominus}$$

п-толуолсульфокислота; *п*-толуолсульфонат-ион или тозилат-ион ($^{\ominus}OTs$) (отличная уходящая группа)

Ряд уменьшения способности быть уходящей группой:

$$CH_3SO_3-,\ CH_3-C_6H_4-SO_3- > I- > Br- > H_2\overset{\oplus}{O}- > (CH_3)_2\overset{\oplus}{S}- > Cl- > F-$$

Многие процессы замещения протекают в живых организмах. В то время как в лабораториях химики в качестве уходящих групп часто используют галогениды и производные серной кислоты, в организме человека реакции замещения протекают с другими уходящими группами. Среди наиболее часто встречающихся в живых системах уходящих групп — фосфатная группа $OP(O)(OH)_2$. Ниже показан гидролиз фосфорного эфира:

$$-\overset{|}{\underset{|}{C}}-O-P(=O)(OH)-OH \xrightarrow{H_2O} -\overset{|}{\underset{|}{C}}-OH + HO-P(=O)(OH)-OH$$

эфир фосфорной кислоты; спирт; фосфорная кислота

Студенты иногда спрашивают: «Откуда я знаю, какой атом в сложной структуре будет атакован нуклеофилом?» Наиболее простой ответ звучит так: «Ищите углерод, несущий лучшую уходящую группу, потому что при прочих равных условиях именно этот углерод наиболее легко будет подвергаться атаке».

На основании этого заявления совершенно ясно распределение продуктов реакции, представленной ниже. Бром, являющийся лучшей уходящей группой, чем хлор, быстрее замещается иодид-ионом.

$$Br-CH_2CH_2CH_2-Cl + I^{\ominus} \xrightarrow{\text{ацетон}} I-CH_2CH_2CH_2-Cl > Br-CH_2CH_2CH_2-I$$

---

* Обычно группу $-S(=O)_2-$ (с двумя двойными связями $S=O$) записывают как $-S(O)_2-$. Так, метансульфокислота может быть записана как $CH_3S(O)_2OH$, а серная кислота — как $HOS(O)_2OH$ или $S(O)_2(OH)_2$.

9. Любое из перечисленных ниже соединений потенциально может вступать в реакцию нуклеофильного замещения. Для каждого случая укажите 1) уходящую группу и 2) строение этой группы сразу же после отщепления.

а) $CH_3CH_2CH_2OS(O)_2CH_3$ г) $(CH_3)_2CHCH_2CH_2\overset{\oplus}{O}(CH_3)_2$

б) $CH_3OS(O_2)OCH_3$ д) $(CH_3)_3CCH_2CH_2\overset{\oplus}{O}(CH_3)C_2H_5$

в) $CH_3CH_2\overset{\oplus}{O}H_2$ е) $(CH_3)_4N^{\oplus}$

10. Назовите основной продукт (или продукты) реакции каждого из соединений в задаче 9 с избытком иодида натрия, растворенного в ацетоне.

ВВЕДЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП С ПОМОЩЬЮ РЕАКЦИЙ S_N2. Существование широкого диапазона потенциальных нуклеофилов и уходящих групп позволяет широко использовать S_N2-реакции в органическом синтезе. Фактически почти любая функциональная группа, обладающая свободной электронной парой, может служить при определенных условиях нуклеофилом. Даже если функциональная группа обладает низкой нуклеофильностью, как, например, ацетат-ион ($CH_3CO_2^{\ominus}$), она может быть все равно использована в реакциях S_N2-типа, поскольку можно подобрать такое атакуемое соединение, которое содержит очень хорошую уходящую группу. Для иллюстрации ниже приводится синтез метилацетата $CH_3C(O)OCH_3$ двумя различными способами. Кроме того, в этом примере мы встречаемся с использованием очень мощного метилирующего агента — диметилсульфата $CH_3OS(O)_2CH_3$ — соединения, которое легко отдает нуклеофилу метильную группу.

$$CH_3C(=O)-O^{\ominus} \xrightarrow[\text{медленно}]{CH_3Cl} CH_3C(=O)-O-CH_3 + Cl^{\ominus}$$

$$CH_3C(=O)-O^{\ominus} \xrightarrow[\text{быстро}]{CH_3OS(=O)_2OCH_3} CH_3-C(=O)-O-CH_3 + {}^{\ominus}OS(=O)_2OCH_3$$

ацетат-ион (*нуклеофил*) метилацетат

О том, насколько разнообразно использование S_N2-реакций, можно получить представление из данных, приведенных в табл. 5-3. Однако широкое распространение — это не основное преимущество реакций типа S_N2. Синтезируя некое соединение, важно быть уверенным, что новая функциональная группа входит только в определенное место молекулы. *Поскольку входящая группа замещает отщепляющуюся группу у одного и того же атома, реакция типа S_N2 оказывается очень полезной, когда необходимо однозначно доказать строение встречным синтезом* (см., однако, задачу 46), например

$$CH_3-CH(CH_3)-CH_2CHCl-CH_2-CH_3 + Na^{\oplus}\,{}^{\ominus}OCH_3 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH_3-CH(CH_3)-CH_2CH(OCH_3)-CH_2-CH_3,$$

но не $CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-CH(OCH_3)-CH_3$ или любой другой изомер

Таблица 5-3

Взаимное превращение функциональных групп в реакциях S_N2 [a]

Нуклеофил + субстрат ⟶ продукт + уходящая группа

$I^{\ominus}$ +	CH_3Cl метилхлорид	⟶	CH_3I метилиодид	$+ Cl^{\ominus}$
$N\equiv C^{\ominus}$ +	$CH_3OS(O)_2OCH_3$ диметилсульфат	⟶	CH_3CN ацетонитрил	$+ CH_3OS(O)_2O^{\ominus}$
$HO^{\ominus}$ +	$H_2C(-O-)CH_2$ этиленоксид	⟶	$HO-CH_2CH_2-O^{\ominus}$ анион этиленгликоля	
$^{\ominus}N=\overset{\oplus}{N}=N^{\ominus}$ азид-ион +	CH_3Cl	⟶	$CH_3-N=\overset{\oplus}{N}=N^{\ominus}$ метилазид	$+ Cl^{\ominus}$
$(C_6H_5)_3P$ трифенилфосфин +	CH_3I	⟶	$(C_6H_5)_3\overset{\oplus}{P}CH_3\ I^{\ominus}$ иодид метилтрифенилфосфония	
$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^{\ominus}$ ацетат-ион +	CH_3CH_2I этилиодид	⟶	$CH_3CH_2OC(O)CH_3$ этилацетат	$+ I^{\ominus}$
$PH_2^{\ominus}$ фосфид-ион +	CH_3Br	⟶	PH_2CH_3 метилфосфин	$+ Br^{\ominus}$
$H-C\equiv C^{\ominus}$ ацетиленид-ион +	CH_3CH_2Br	⟶	$H-C\equiv C-CH_2CH_3$ этилацетилен	$+ Br^{\ominus}$
CH_3-S-CH_3 диметилсульфид +	$Cl-Cl$	⟶	$CH_3-\overset{Cl}{\overset{\|}{\underset{\oplus}{S}}}-CH_3$ хлорид хлордиметилсульфония	$+ Cl^{\ominus}$
$I^{\ominus}$ +	$CH_3-\overset{\oplus}{O}(CH_3)-CH_3$ ион триметилоксония	⟶	CH_3I	$+ CH_3-O-CH_3$ диметиловый эфир

[a] Атом, атакуемый нуклеофилом, напечатан жирным шрифтом. Если имеются эквивалентные центры атаки, то они также выделены.

11. Каждое из приведенных ниже соединений может быть синтезировано по S_N2-реакции. Предложите комбинации исходного соединения и нуклеофила, которые приведут к указанным веществам.

а) CH_3OCH_3
б) CH_3Cl
в) CH_3SH
г) CH_3NH_2
д) CH_3OH
е) $CH_3CH_2PH_2$
ж) $CH_3OCH_2CH_3$
з) $CH_3OC(CH_3)_3$
и) CH_3CH_2CN
к) $CH_3SCH_2C(CH_3)_3$
л) $(CH_3)_3N$
м) $H-C\equiv C-CH_2CH_3$
н) $C_6H_5\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OCH_2C_6H_5$
о) (R)-$CH_3CH(OCH_3)CH_2CH_3$
п) $(CH_3)_4N^{\oplus}Cl^{\ominus}$
р) $CH_2=CHCH_2CH_2CH=CH_2$
с) тетрагидрофуран: O, связанный с CH_2-CH_2 и CH_2-CH_2 (цикл $O(CH_2CH_2CH_2CH_2)$)
т) диоксан: цикл $O(CH_2-CH_2)_2O$

Использование реакций замещения для превращения функциональных групп мы рассмотрим на примере одного из первых, реально осуществленных синтезов *тирамина* — физиологически активного природного соединения. Тирамин был обнаружен во многих продуктах питания (например, в сыре), но когда он попадает в организм, то немедленно разрушается сложным белком (ферментом), называемым *моноаминооксидазой* (МАО). При разработке схемы синтеза тирамина, приведенной ниже, в качестве исходного соединения мы выбрали *п*-оксибензиловый спирт. В большинстве случаев выбор пути синтеза целесообразно начинать с конца. Приходится намного меньше вспоминать, если, начав с конечного продукта, задать вопрос: «Как получить данное соединение в одну стадию?» Это в свою очередь ведет к выбору ближайших предшественников конечного продукта, и тот же вопрос возникает вновь. Обычно после рассмотрения таким способом двух-трех стадий синтеза вопрос оказывается решенным или выбранный синтетический путь становится очевидным.

$$HO-C_6H_4-CH_2OH + HCl \xrightarrow{-H_2O} HO-C_6H_4-CH_2Cl \xrightarrow[-NaCl]{NaCN}$$

$$\longrightarrow HO-C_6H_4-CH_2CN \xrightarrow[\text{Ni/давление}]{H_2} HO-C_6H_4-(CH_2)_2-NH_2$$

тирамин

Синтез тирамина:

$$1.\ HO-C_6H_4-CH_2OH + HCl \longrightarrow HO-C_6H_4-CH_2Cl + H_2O$$

Это превращение осуществляется по механизму S_N1, который будет обсуждаться ниже в этой главе. После того как вы ознакомитесь с S_N1-реакциями, вернитесь к данной стадии и подумайте, сможете ли вы объяснить а) механизм, б) почему это не S_N2-реакция и в) почему замещается только одна из двух OH-групп. Последний вопрос — наиболее трудный из всех, и может оказаться, что правильный ответ на него будет найден только после того, как вы прочтете гл. 23.

$$2.\ HO-C_6H_4-CH_2Cl + CN^{\ominus} \longrightarrow HO-C_6H_4-CH_2CN + Cl^{\ominus}$$

Реакция протекает по механизму S_N2 и является одним из наиболее удобных методов увеличения длины углеродной цепи на один атом. Цианид-ион — нуклеофил, а хлорид-ион — уходящая группа.

$$3.\ HO-C_6H_4-CH_2-C{\equiv}N + 2H_2 \xrightarrow{Ni} HO-C_6H_4-CH_2-CH_2-NH_2$$

Это реакция восстановления, а не нуклеофильного замещения: с помощью 2 молей водорода циангруппа $-C{\equiv}N$ превращается в аминометильную $-CH_2NH_2$. Такой метод синтеза аминов широко используется и будет рассмотрен в т. 2, разд. 21.4. Механизм этой реакции, как, впрочем, и многих других реакций, катализируемых металлами, до сих пор является предметом дискуссий и требует экспериментального исследования.

5.4. РЕАКЦИИ S_N1

Другим основным типом реакций ионного замещения в алифатическом ряду является нуклеофильное замещение, т. е. тоже реакция типа S_N. В этом случае в противоположность реакциям S_N2 на пути превращения

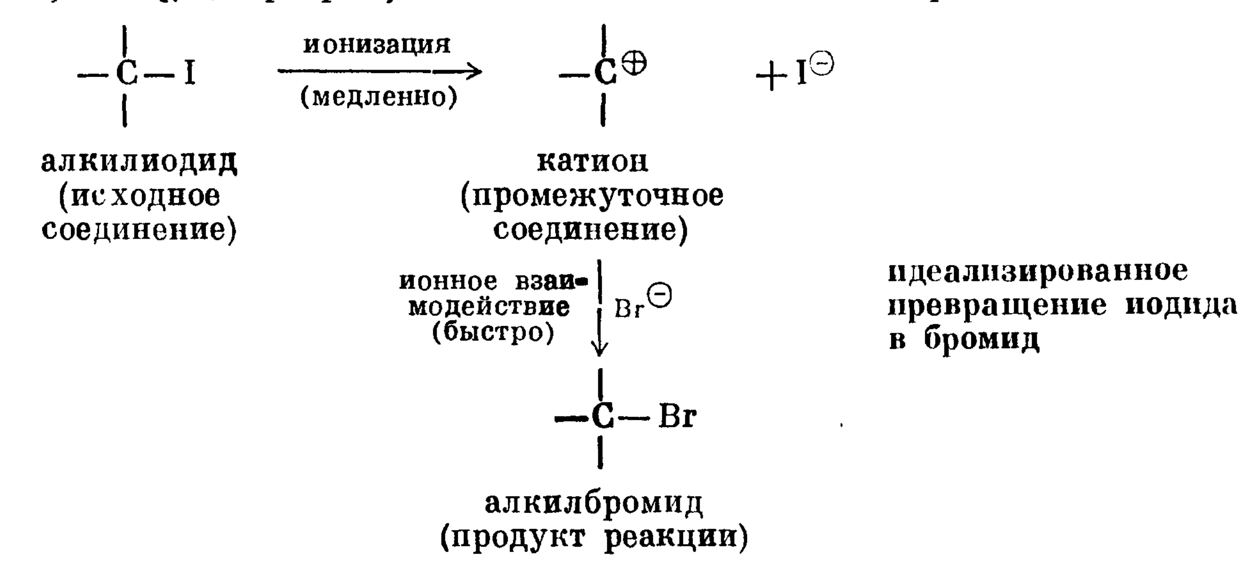
исходных веществ в продукт образуются два активированных комплекса. Наиболее важный из этих двух комплексов ведет к одной промежуточной частице, поэтому вся реакция рассматривается как реакция *мономолекулярного* нуклеофильного замещения и обозначается S_N1.

S_N1-Реакция не является согласованным процессом и состоит из двух отдельных стадий. На первой, наиболее важной стадии происходит ионизация исходного соединения (например, алкилгалогенида) с образованием аниона (например, галогенид-иона) и катиона $R^{\oplus}$. На второй, завершающей стадии образовавшийся катион реагирует с нуклеофилом, давая конечный продукт.

Реакция S_N1 в общем виде:

$$\text{алкил-L} \xrightarrow{\text{медленная стадия}} [\text{алкил}]^{\oplus} + L^{\ominus} \xrightarrow{Nu^{\ominus}} \text{алкил}-Nu$$

Реакция S_N1; превращение алкилиодида в алкилбромид:



Весьма полезным для понимания S_N1-замещения является рассмотрение энергетического профиля (рис. 5-4) приведенного выше идеализированного процесса превращения алкилиодида в алкилбромид. Из двух последовательных стадий (ионизации и рекомбинации ионов) *ионизация* является наиболее трудной. В самом деле, в то время как для разрыва ковалентной связи и образования противоположно заряженных ионов требуется затрата энергии, при сближении противоположно заряженных ионов и образовании новой ковалентной связи энергия должна выделяться (как раз это происходит на второй стадии). Характерной особенностью активированного комплекса, распад которого ведет к образованию ионов, является увеличение длины связи между углеродом и иодом. Рассматриваемый комплекс образуется только из одной частицы (R—I), и поэтому, как отмечалось выше, реакцию в целом называют мономолекулярной.

Вместо того чтобы продолжать обсуждение в общем, рассмотрим конкретный пример S_N1-реакции — синтез *трет*-бутилбромида из *трет*-бутилового спирта.

РЕАКЦИЯ *трет*-БУТИЛОВОГО СПИРТА С БРОМИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТОЙ. *трет*-Бутиловый спирт быстро реагирует с концентрированной бромистоводородной кислотой (HBr), давая *трет*-бутилбромид, воду и побочные продукты:

$$(CH_3)_3C-OH + HBr \longrightarrow (CH_3)_3C-Br + H_2O + \text{побочные продукты}$$

трет-бутиловый спирт — *трет*-бутилбромид

Стерические затруднения, обусловленные присутствием в молекуле *трет*-бутильной группы (табл. 5-1), позволяют предположить, что эта реакция должна проходить по механизму S_N1, а не S_N2. Ниже анализируются стадии этого процесса.

Первой стадией реакции является протонирование спирта кислотой. Это кислотно-основная реакция, в которой спирт выступает в качестве

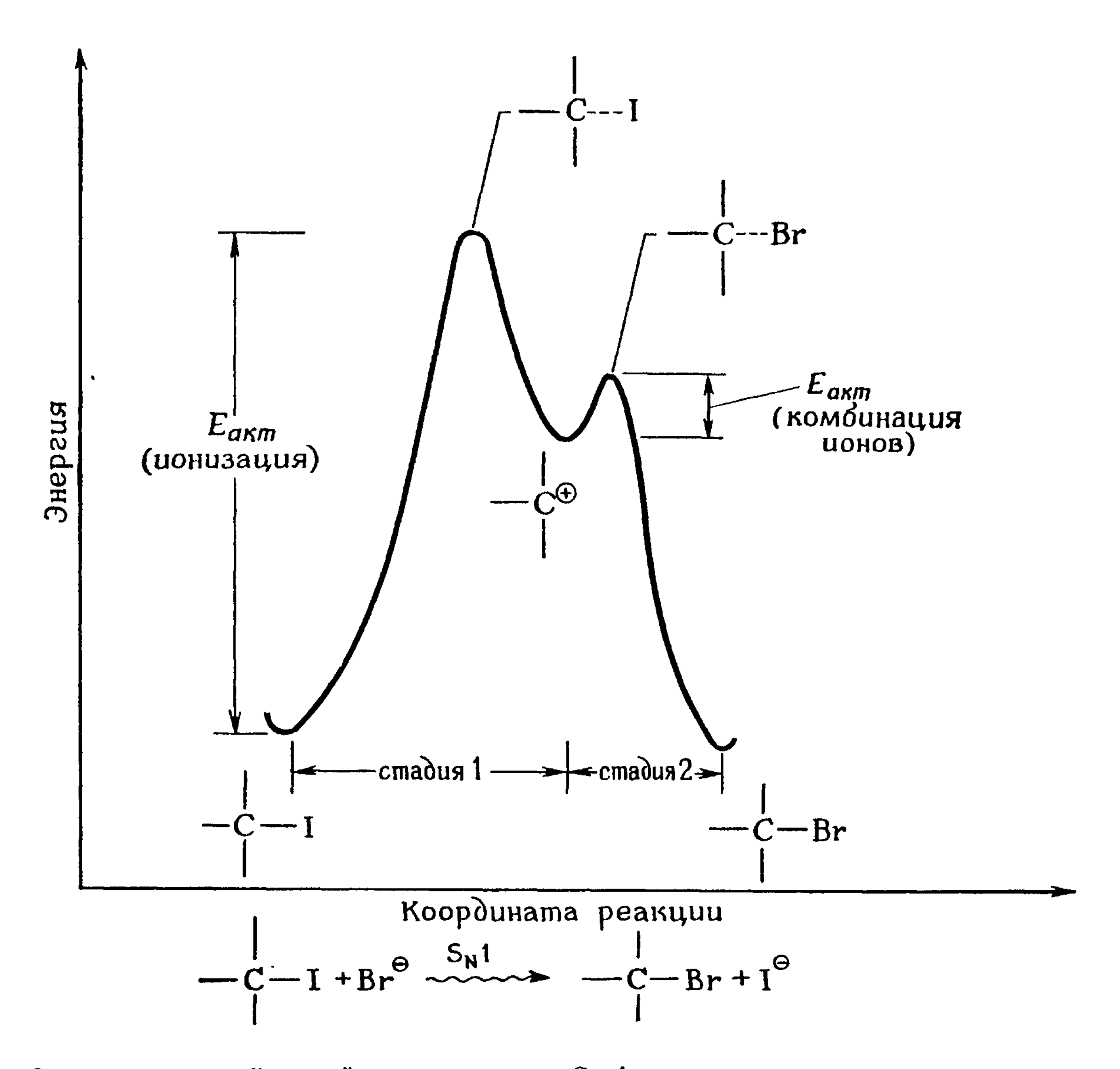


Рис. 5-4. Энергетический профиль реакции S_N1.

Стадия 1 — ионизация, в результате которой образуется катион; стадия 2 — взаимодействие катиона и нуклеофила. Стадия 1 является лимитирующей (она обладает более высокой $E_{акт}$), а стадия 2 — определяющей характер продукта реакции (на этой стадии катион превращается в продукт реакции). Сравните с рис. 5-2, где две стадии идентичны.

основания. Протонирование происходит быстро, т. е. перенос протона от бромистого водорода к *трет*-бутиловому спирту осуществляется с низкой энергией активации.

$$CH_3{-}C(CH_3)_2{-}\ddot{O}{-}H + H{-}\ddot{Br}: \rightleftharpoons CH_3{-}C(CH_3)_2{-}\overset{\oplus}{O}H_2 \quad :\ddot{Br}:^{\ominus}$$

протонированный
трет-бутиловый спирт

На следующей стадии в протонированном *трет*-бутиловом спирте происходит разрыв связи углерод — кислород вследствие ионизации. Положительно заряженный кислород оттягивает на себя пару электронов этой связи, в результате чего образуется сравнительно устойчивый *трет*-бутил-катион

$(CH_3)_3C^{\oplus}$ и вода. Этот процесс проходит сравнительно медленно.

$$(CH_3)_3C{-}\overset{\oplus}{O}H_2 \xrightleftharpoons{\text{медленно}} (CH_3)_3C^{\oplus} + H_2O$$

трет-бутил-катион

Может возникнуть вопрос: зачем вообще протонировать спирт? Почему нельзя предположить механизм, в котором *трет*-бутиловый спирт ионизируется с образованием *трет*-бутил-катиона и гидроксид-иона?

$$(CH_3)_3C{-}\ddot{O}{-}H \xrightleftharpoons{\text{медленно}} (CH_3)_3C^{\oplus}\ \ \overset{\ominus}{O}H$$

другой, нереализующийся путь получения *трет*-бутил-катиона

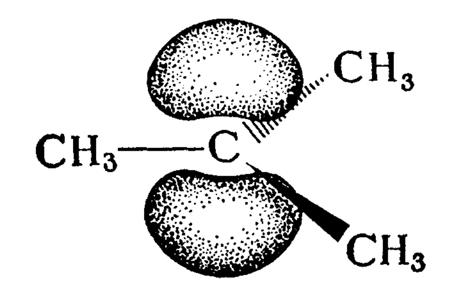
Этот путь **не реализуется, потому** что гидроксид-ион — гораздо худшая уходящая группа, чем вода (разд. 5.3).

На последней стадии реакции ион брома взаимодействует с *трет*-бутил-катионом с образованием *трет*-бутилбромида. На этой стадии ион брома является нуклеофилом, поскольку он отдает электронную пару атому углерода. Эту реакцию можно рассматривать как взаимодействие между кислотой Льюиса (катион) и основанием Льюиса (анион):

$$(CH_3)_3C^{\oplus}\ \ :\ddot{Br}:^{\ominus} \longrightarrow (CH_3)_3C{-}\ddot{Br}:$$

кислота Льюиса   основание Льюиса

В ходе этой последней стадии атом углерода, несущий положительный заряд, претерпевает изменение гибридизации. В катионе этот атом углерода находится в состоянии sp^2-гибридизации, в конечном продукте — в состоянии sp^3-гибридизации.



трет-бутил-катион; центральный положительно заряженный атом углерода находится в состоянии sp^2-гибридизации

Теперь мы можем составить полную схему этой реакции по стадиям.
Механизм:

$$(CH_3)_3C{-}\ddot{O}{-}H + H{-}\ddot{Br}: \xrightleftharpoons{-Br^{\ominus}} (CH_3)_3C{-}\overset{\oplus}{O}H_2 \xrightleftharpoons{\text{медленно}} (CH_3)_3C^{\oplus} + H_2O$$

$$(CH_3)_3C^{\oplus}\ \ :\ddot{Br}:^{\ominus} \rightleftharpoons (CH_3)_3C{-}Br$$

Из энергетического профиля реакции (рис. 5-5) ясно, что скорость образования *трет*-бутилбромида не зависит от концентрации иона брома, так как лимитирующая стадия предшествует стадии, в которой участвует бро-

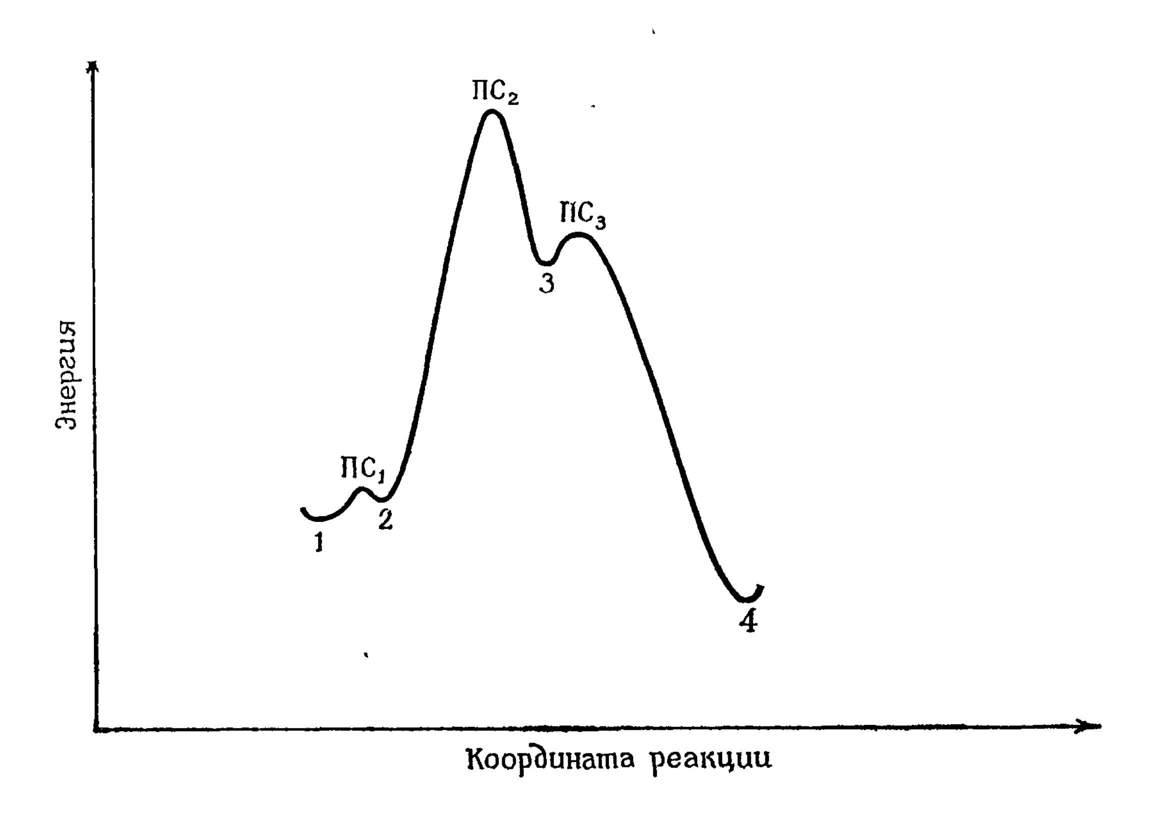


Рис. 5-5. Реакция *трет*-бутилового спирта с бромистоводородной кислотой.

1 — $(CH_3)_3COH + H^{\oplus} + Br^{\ominus}$; 2 — $(CH_3)_3C\overset{\oplus}{O}H_2 + Br^{\ominus}$; 3 — $(CH_3)_3C^{\oplus} + H_2O + Br^{\ominus}$; 4 — $(CH_3)_3CBr + H_2O$. ПС — переходное состояние. Лимитирующей стадией является превращение 2 в 3. ПС₂ может быть представлено как $(H_3C)_3\overset{\delta\oplus}{C} \ldots \overset{\delta\ominus}{O}H_2$.

мид-ион. Скорость этой реакции описывается уравнением $v = k\,[(CH_3)_3C\overset{\oplus}{O}H_2]$, и, подобно другим реакциям S_N1-типа, зависит только от скорости образования катиона.

---

12. Реакция *трет*-бутилового спирта с соляной кислотой (HCl) является S_N1-процессом. Продуктами этой реакции являются *трет*-бутилхлорид и вода. а) Напишите общее уравнение этой реакции. б) Напишите отдельные стадии механизма, используя изогнутые стрелки для иллюстрации передвижения электронных пар на каждой отдельной стадии. в) Нарисуйте энергетический профиль общей реакции. г) Какая из стадий является лимитирующей? д) Какими уравнениями выражается скорость этой реакции? е) Можно ли ожидать, что введение в реакционную смесь хлорид-иона (в виде NaCl) будет оказывать заметное влияние на скорость реакции? Объясните ваш ответ.

СТЕРЕОХИМИЯ РЕАКЦИЙ S_N1. Геометрия карбокатиона, отвечающая минимуму энергии, характеризуется плоским расположением связей относительно положительно заряженного sp^2-гибридизованного атома углерода. Этот катион имеет плоскость симметрии, если в молекуле нет других хиральных центров, и поэтому ахирален. Следовательно, S_N1-реакция при хиральном центре должна протекать через промежуточный ахиральный карбокатион. Скорость взаимодействия такого ахирального катиона с нуклеофилом не зависит от того, с какой стороны плоскости происходит атака. Следовательно, в результате реакции образуется эквимолярная смесь энантиомеров. Таким образом, исходное оптически активное соединение, подвергаясь реакции S_N1, должно давать рацемический продукт.

Одним из характерных примеров подобного образования рацемического продукта из оптически активного исходного соединения является реакция (+)-3-метил-3-октанола с бромистоводородной кислотой с образованием (±)-3-бром-3-метилоктана:

$$(+)\text{-}CH_3-\underset{OH}{\overset{CH_2CH_3}{C}}-(CH_2)_4-CH_3+HBr \xrightarrow{S_N1} (\pm)\text{-}CH_3-\underset{Br}{\overset{CH_2CH_3}{C}}-(CH_2)_4-CH_3+H_2O$$

3-метил-3-октанол 3-бром-3-метилоктан

На этом примере мы ясно видим, в чем состоит основное различие между реакциями S_N1 и S_N2. Если нуклеофил и уходящая группа различны, то исходное оптически активное соединение в случае S_N2-реакции образует хиральный активированный комплекс, распад которого приводит к оптически активному продукту с обращенной конфигурацией. Поскольку в аналогичной реакции, протекающей по S_N1-механизму, интермедиат (промежуточное соединение) ахирален, то образуется эквимолярная смесь энантиомеров (продукт реакции не обладает оптической активностью). Таким образом, можно сделать следующее обобщение: *S_N2-реакции протекают с обращением конфигурации, а S_N1 — с рацемизацией.*

13. Приведенная ниже реакция протекает по механизму S_N1. Однако, *если исходное вещество является только одним энантиомером*, продукт реакции представляет собой смесь двух соединений, каждое из которых оптически активно. Оба соединения, полученные в результате реакции, а) находятся в неравных количествах, б) кипят при разных температурах и в) имеют различное удельное вращение. Как можно объяснить эти результаты? (*Примечание*: поможет трехмерное изображение молекулы исходного вещества.)

$$CH_3CH_2-CH(CH_3)-C(CH_3)(OH)-CH_2CH_3 \xrightarrow{HBr} CH_3CH_2-CH(CH_3)-C(CH_3)(Br)-CH_2CH_3 + H_2O$$

Хотя в результате S_N1-реакции может образоваться рацемический продукт, известны случаи, когда в продукте S_N1-реакции был обнаружен избыток энантиомера с относительной конфигурацией, противоположной конфигурации исходного соединения. Классическим примером этого является гидролиз 1-фенилэтилхлорида (1-хлор-1-фенилэтана). В этой реакции уходящий хлорид-ион затрудняет нуклеофильную атаку со стороны Б, увеличивая тем самым количество продукта, образующегося в результате нуклеофильной атаки со стороны А. Это показано ниже двумя несколько различающимися путями:

$$H_3C-CH(C_6H_5)-Cl \xrightarrow{-Cl^{\ominus}} H_3C-\overset{\oplus}{C}H(C_6H_5) \longleftarrow :\ddot{O}H_2 \longrightarrow H_3C-CH(C_6H_5)-\overset{\oplus}{O}H_2 \xrightarrow{-H^{\oplus}} H_3C-CH(C_6H_5)-OH$$

$$H(H_3C)(C_6H_5)C-Cl \longrightarrow \text{А} \;[H(CH_3)(C_6H_5)C^{\oplus}]\; \text{Б} \;\; Cl^{\ominus} \xrightarrow[\text{б) } -H^{\oplus}]{\text{а) } H_2O} HO-C(H)(CH_3)(C_6H_5) + H(H_3C)(C_6H_5)C-OH$$

51% 49%

14. Каждое из перечисленных ниже соединений нагревают в воде (в условиях реакции S_N1). Какие продукты образуются в результате каждой реакции? (*Указание*: все продукты являются спиртами, получающимися по реакции $R^{\oplus} + H_2O \rightarrow ROH$.)

основание + кислота → «соль»

а) *трет*-бутилбромид
б) *трет*-бутилиодид
в) (R)-3-хлор-3-метилгексан
г) (S)-3-хлор-3-метилгексан
д) (3R,5S)-3-хлор-3,5-диметилгептан

Работая над этим разделом, попробуйте решить задачи 50 и 51, приведенные в конце данной главы. Они дадут несколько более глубокое представление о механизме реакций S_N1.

5.5. КАРБОКАТИОНЫ

Реакционноспособное промежуточное соединение (*интермедиат*) представляет собой частицу, которая образуется в процессе превращения исходного соединения в продукт реакции. На энергетической кривой эта частица отвечает минимуму энергии, разделяющему исходное соединение и продукт реакции. Согласованный процесс типа реакций S_N2 протекает без образования реакционноспособного промежуточного соединения, а несогласованный процесс

типа S_N1 — с образованием такого интермедиата. В этом разделе мы более детально рассмотрим карбокатионы — реакционноспособные интермедиаты, образующиеся в процессах S_N1.

НОМЕНКЛАТУРА. Раньше для описания положительно заряженных частиц, в которых положительный заряд находился на атоме углерода, употребляли термин «ион карбония» или «карбониевый ион». Например, $CH_3^{\oplus}$ часто называли «ионом метилкарбония». Однако в целях согласования с номенклатурой, принятой в неорганической химии, где $Na^{\oplus}$ называют натрий-*катионом*, $CH_3^{\oplus}$ лучше называть метил-катионом. Используя такой подход, можно называть соединения следующим образом:

$CH_3-\overset{\oplus}{C}H_2$ этил-катион

$CH_3-CH_2-\overset{\oplus}{C}H_2$ пропил-катион

$CH_3-\overset{\oplus}{C}H-CH_3$ изопропил-катион

$CH_3-\overset{\oplus}{C}H-CH_2-CH_3$ *втор*-бутил-катион (1-метил-1-пропил-катион)

$CH_3-CH(CH_3)-CH_2^{\oplus}$ изобутил-катион (2-метил-1-пропил-катион)

$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-\overset{\oplus}{C}H_2$ изоамил-катион (3-метил-1-бутил-катион)

Постепенно для названия положительно заряженных частиц с положительным зарядом на атоме углерода вместо термина «ион карбония» стали применять название «*карбокатион*». Оно представляет собой слияние слов «карбоний-катион» и поэтому аналогично термину «натрий-катион». Мы будем пользоваться названием «карбокатион» для обозначения катионов типа $RR'R''C^{\oplus}$, которые ранее назывались «ионами карбония».

СТАБИЛЬНОСТЬ И РЕАКЦИОННОСПОСОБНОСТЬ. Прежде чем обсуждать стабильность и реакционную способность карбокатионов, мы должны выяснить, чем отличаются эти понятия друг от друга.

Любое влияние, делокализующее положительный заряд карбокатиона, ведет к его *стабилизации*, что означает понижение энергии основного состояния.

На каждой отдельной стадии реакции активированный комплекс напоминает ту частицу, от которой он энергетически наименее отличается. В S_N1-реакциях активированный комплекс стадии ионизации лучше всего моделируется промежуточным катионом *. *Поэтому мы можем оценивать влияние структурных изменений на активированный комплекс, ведущий к карбокатиону, рассматривая влияние этих изменений на сам карбокатион.*

Реакционная способность соединения измеряется энергией активации, необходимой для образования данного активированного комплекса. Поэтому, обсуждая реакционную способность соединения, необходимо иметь в виду конкретную реакцию. На рис. 5-6 показаны два энергетических профиля, иллюстрирующие, как одно соединение может быть одновременно и более реакционноспособным и более стабильным, чем другое.

---

15. «Известняк чрезвычайно стабилен, он лишь незначительно разлагается от воздействия атмосферы в течение столетий». «Известняк чрезвычайно реакционноспособен, быстро растворяется в соляной кислоте с образованием диоксида углерода и хлорида кальция». Поскольку фактический материал верен, то описание известняка одновременно как «чрезвычайно стабильного » и «чрезвычайно реакционноспособного» кажется парадоксальным. Объясните этот кажущийся парадокс. В частности, распад известняка ускоряется находящимся в воздухе диоксидом серы, взаимодействующим с водой (в виде дождя) с образованием «кислого дождя» (H_2SO_3).

---

* Можно обратиться к обсуждению в разд. 3-6 и рис. 5-4.

Индуктивная стабилизация карбокатионов. Алкильные группы по сравнению с водородом имеют тенденцию смещать электронную плотность вдоль σ-связи по направлению к электронодефицитным центрам. Смещая электронную плотность, алкильные группы приобретают небольшой положительный заряд, и, следовательно, заряд, первоначально сконцентрированный на одном атоме, оказывается распределенным по молекуле. Таким образом,

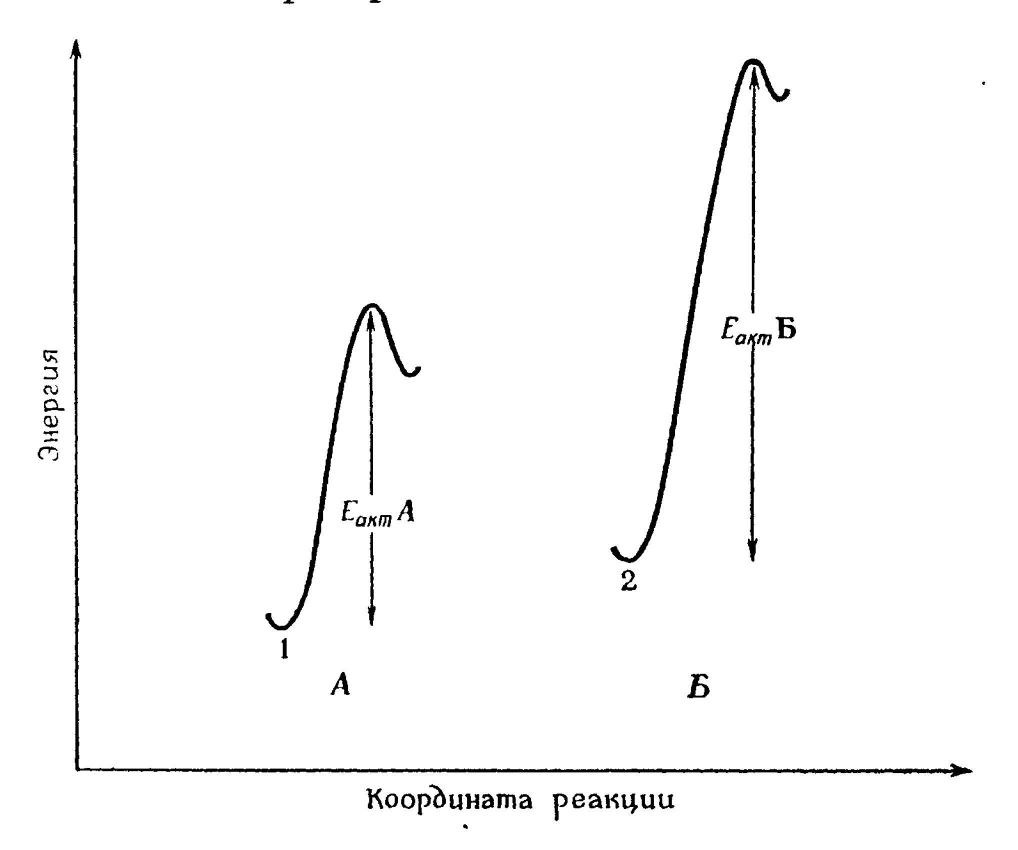


Рис. 5-6. Сравнение реакционной способности со стабильностью.

Соединение 1 более стабильно, чем соединение 2, т. е. оно обладает меньшей энергией. Однако 1 более реакционноспособно, чем 2, т. е. $E_{акт}$A < $E_{акт}$ Б. А и Б — две различные реакции, которые проходят через два различных переходных состояния.

увеличение числа алкильных заместителей у катионного центра стабилизирует катион. Галогены вследствие своей высокой электроотрицательности дестабилизируют катион, оттягивая электронную плотность вдоль σ-связи и тем самым увеличивая положительный заряд на катионном центре. Такие искажения электронной плотности в связях, вызванные различиями в электроотрицательностях, называют **индуктивными эффектами**.

$$(алкил)_3C^{\oplus} > (алкил)_2CH^{\oplus} > (алкил)CH_2^{\oplus} \gg CH_3^{\oplus}$$

$$H_2C^{\oplus}Cl\text{-}H > HC^{\oplus}Cl\text{-}H... $$

изменение стабильности, основанное на индуктивных эффектах

Один и тот же элемент может обладать различными индуктивными эффектами в зависимости от его состояния гибридизации. Коль скоро орбитальная электроотрицательность изменяется в порядке $sp > sp^2 > sp^3$, то индуктивная стабилизация карбокатиона должна быть наименьшей в случае C_{sp}-заместителя, связанного с положительным центром, и наибольшей в случае C_{sp^3}-заместителя. *По сравнению с H или C_{sp^3}-заместителями индуктивные эффекты C_{sp^2} и C_{sp} дестабилизируют карбокатион.*

$$^{\oplus}C\text{—}C_{sp^3} > {}^{\oplus}C\text{—}C_{sp^2} > {}^{\oplus}C\text{—}C_{sp}\equiv$$

изменение стабильности, основанное на индуктивном эффекте

Индуктивные эффекты довольно слабы и уменьшаются с повышением числа промежуточных связей. Они уже практически не ощущаются через три σ-связи.

$$H{-}\overset{\displaystyle H \atop |}{\underset{\displaystyle \downarrow \atop Cl}{C^{\oplus}}}$$

дестабилизирован индуктивным эффектом хлора

$$Cl \leftarrow CH_2 \leftarrow CH_2 \leftarrow CH_2{-}\overset{\oplus}{C}H_2$$

катион, не находящийся под влиянием индуктивного эффекта хлора

Резонансная стабилизация карбокатионов*. Первичный галогенид аллилхлорид $H_2C{=}CH{-}CH_2{-}Cl$ подвергается S_N1-реакциям с большей скоростью, чем *трет*-бутилхлорид. Поскольку индуктивный эффект C_{sp^2}-дестабилизирует соседний атом углерода, несущий положительный заряд, должен существовать какой-то другой фактор, влияние которого превышает индуктивный эффект и приводит к стабилизации аллил-катиона.

$$\underset{\text{аллилхлорид}}{CH_2{=}CH{-}CH_2Cl} \xrightarrow{-Cl} \underset{\text{аллил-катион}}{CH_2{=}CH{-}\overset{\oplus}{C}H_2} \xrightarrow{Nu^{\ominus}} CH_2{=}CH{-}CH_2Nu$$

S_N1-реакция аллилхлорида ($Nu:^{\ominus}$—нуклеофил)

Этот фактор обычно называют **резонансным эффектом**. Аллил-катион может быть изображен двумя одинаковыми способами с идентичным расположением атомов, но различным распределением электронов. Эти резонансные структуры физически не существуют; *они не являются равновесными*. («Резонансная стрелка», стрелка с двумя остриями, подчеркивает, что между этими двумя структурами не существует равновесия.) Реальный аллил-катион лучше описать как гибрид обеих структур, причем электронное распределение является средним между этими вырожденными каноническими формами. К сожалению, такой гибрид не может быть адекватно представлен с помощью одной структурной формулы Льюиса.

$$H_2C\overset{\pi}{\underset{\sigma}{=}}CH\overset{\sigma}{-}\overset{\oplus}{C}H_2 \longleftrightarrow H_2\overset{\oplus}{C}\overset{\sigma}{-}CH\overset{\pi}{\underset{\sigma}{=}}CH_2$$

резонансные структуры аллил-катиона; заряд распределен между двумя атомами углерода

Аллил-катион может быть представлен структурой, содержащей «частичные связи». Если принять, что каждый из атомов, образующих «частичную связь», использовал для ее формирования только половину нормальной связи, то окажется, что центральный атом углерода не имеет заряда, а оба крайних атома формально несут по половине положительного заряда. Таким образом, как концепция резонансных структур, так и концепция «частичных связей» приводят к необходимости рассматривать каждую углерод-углеродную связь в аллил-катионе как частично двоесвязанную. Использование частичных связей позволяет химику выразить концепцию делокализации электрона (и заряда) с помощью одной структуры. К сожалению, можно легко перепутать значение таких пунктирных линий, и мы будем стараться их избегать, если их значение неоднозначно.

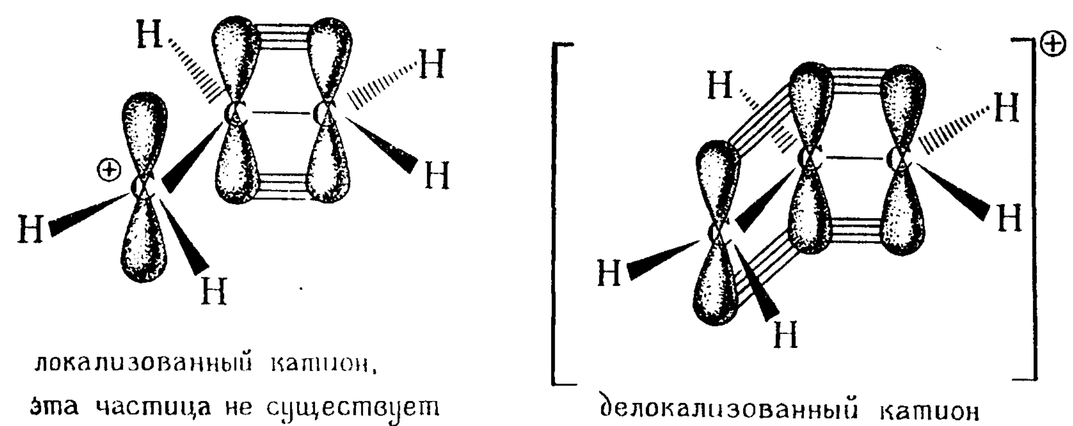
$$H_2\overset{\frac{1}{2}\oplus}{C}{\,\text{---}\,}CH{\,\text{---}\,}\overset{\frac{1}{2}\oplus}{C}H_2$$

аллил-катион представлен структурой с частичными связями

---

* Вы можете вновь перечитать разд. 2.11, посвященный резонансу.

Аллил-катион также можно изобразить с помощью атомных орбиталей. Однако эта картина делокализованного катиона, в котором электронная плотность распределена по всем *p*-орбиталям, не дает ясного представления об отсутствии положительного заряда на центральном атоме углерода. Это обстоятельство делает метод резонансных структур более ценным *, поскольку взаимодействовать с нуклеофилом в реакциях S_N1 будут только те атомы, которые несут некоторый положительный заряд. На приведенном ниже рисунке для сравнения показан *локализованный* катион. Реально он не существует. Это одна из резонансных структур.



локализованный катион, эта частица не существует

делокализованный катион

Поскольку положительный заряд распределен между двумя атомами углерода, нуклеофильное замещение в аллильных системах часто сопровождается *аллильной перегруппировкой*, смысл которой состоит в том, что входящий нуклеофил связывается с любым из атомов углерода, имеющих положительный заряд в промежуточно образующемся аллил-катионе. В случае незамещенного аллил-катиона нет различия в том, какой из концевых атомов углерода подвергается нуклеофильной атаке, поскольку оба этих атома идентичны. Это показано следующим уравнением:

$$CH_2{=}CH{-}CH_2^{\oplus} + Br^{\ominus} \rightarrow \underbrace{CH_2{=}CH{-}CH_2Br + BrCH_2{-}CH{=}CH_2}_{\text{идентичны}},$$

но не продукт реакции, в котором бром связан с центральным атомом углерода

Однако, когда атомы углерода, несущие положительный заряд, различны, нуклеофильная атака приводит к двум различным продуктам, что проиллюстрировано ниже на примере гидролиза кротилхлорида:

$$\underset{\text{кротилхлорид}}{CH_3CH{=}CHCH_2Cl} \xrightarrow{-Cl^{\ominus}} CH_3CH{=}CH{-}CH_2^{\oplus} \longleftrightarrow CH_3\overset{\oplus}{C}H{-}CH{=}CH_2$$

$$\downarrow H_2O$$

$$CH_3CH{=}CHCH_2\overset{\oplus}{O}H_2 + CH_3CH(\overset{\oplus}{O}H_2)CH{=}CH_2$$

$$\downarrow H_2O \qquad\qquad \downarrow H_2O$$

$$\underset{+H_3O^{\oplus}}{CH_3CH{=}CHCH_2OH} + \underset{+H_3O^{\oplus}}{CH_3CH(OH)CH{=}CH_2}$$

Бензилгалогениды $C_6H_5CH_2{-}X$ образуют карбокатионы с сильной делокализацией заряда, вследствие чего эти катионы значительно устойчивее простых аллил-катионов. В какой-то мере их можно рассматривать как

---

* Правильнее будет сказать: более наглядным, так как только с помощью метода молекулярных орбиталей может быть получена строгая качественная и количественная информация о сопряженных двойных связях и их поведении в реакциях.— *Прим. ред.*

«супераллил-катионы». Следовательно, наличие фенильной группы (C_6H_5—) у атома углерода, связанного с уходящей группой, облегчает реакцию S_N1-замещения. Это объясняет, почему 1-хлор-1 -фенилэтан претерпевает главным образом S_N1-замещение (разд. 5.4).

$$\left\{ C_6H_5-\overset{\oplus}{C}H_2 \leftrightarrow \ldots \right\}$$

$$\underset{A}{[HC_5H_4]C-\overset{\oplus}{C}H_2} \leftrightarrow \underset{Б}{\overset{\oplus}{(ortho)}\;C=CH_2} \leftrightarrow \underset{В}{HC^{\oplus}(para)\;C=CH_2} \leftrightarrow \underset{Г}{\overset{\oplus}{(ortho)}\;C=CH_2}$$

бензил-катион

Как можно видеть, в бензил-катионе существуют четыре атома углерода, несущие некоторый положительный заряд. Однако с нуклеофилом взаимодействует только **некольцевой** атом углерода.

$$C_6H_5-\overset{\oplus}{C}H_2 \xrightarrow{Cl^{\ominus}} C_6H_5-CH_2-Cl$$

бензил-катион ... бензилхлорид

Причина этого достаточно сложна и не может быть полностью понятна, пока не изучена гл. 15. Эта причина связана с исключительной устойчивостью системы трех двойных связей в кольце (резонансная структура **А**).

---

16. Аллилхлорид в противоположность аллил-катиону не стабилизируется вследствие резонанса, однако общая энергия аллилхлорида меньше суммы энергий отдельно взятых аллил-катиона и аниона хлора. Объясните этот кажущийся парадокс.

17. а) С помощью стрелок, показывающих делокализацию электронной пары (перемещение электронов), объясните, почему только четыре атома углерода бензил-катиона несут положительный заряд. б) Сколько различных хлоридов следовало бы ожидать, если бы все эти атомы реагировали бы с хлорид-ионом? Нарисуйте их структуры. (Энантиомерами можно пренебречь.)

18. Фенильная группа (C_6H_5—) играет существенную роль в стабилизации положительного заряда бензил-катиона. Однако она не стабилизирует положительный заряд на азоте в катионе, изображенном ниже:

$$C_6H_5-\overset{\oplus}{N}H_3$$

ион анилиния

а) Объясните, почему ион анилиния не стабилизируется вследствие резонанса. (*Примечание*: попытайтесь нарисовать резонансную структуру, в которой положительный заряд находится на фенильной группе.) б) Следует ли ожидать, что ион анилиния будет реагировать с хлорид-ионом тем же образом, что и с бензил-катионом? Объясните.

ГИПЕРКОНЪЮГАЦИЯ. Величина индуктивного эффекта в ряде случаев недостаточна для того, чтобы объяснить стабильность полиалкилзамещенных карбокатионов, например *трет*-бутил-катиона. Было высказано предположение, что дополнитель-

ная стабилизация осуществляется за счет явления гиперконъюгации, т. е. делокализации С—Н σ-связи при участии соседней вакантной p-орбитали. Процесс гиперконъюгации может быть описан с помощью как молекулярных орбиталей, так и резонансных канонических структур. Картина, которую дают последние, позволяет предположить, что в резонансном гибриде (реально существующая частица) водород, связанный с углеродом, находящимся рядом с атомом углерода, несущим положительный заряд, в определенной степени имеет свойства протона.

орбитальная картина гиперконъюгации

$$-\overset{\oplus}{\underset{|}{C}}-\overset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}- \longleftrightarrow -\underset{|}{C}=\overset{H^{\oplus}}{\underset{|}{C}}-$$

резонансная картина гиперконъюгации

5.6. ПЕРЕГРУППИРОВКИ КАРБОКАТИОНОВ

Ничто не может так сильно взволновать и заинтересовать, как встреча с «неожиданным». Представьте себе то удивление, интерес и иногда смущение, которые овладели химиками, когда они впервые встретились с реакциями, приводящими к перестройке углеродного скелета молекулы. Органическая химия может оказаться достаточно трудной, когда вы просто занимаетесь превращением одной функциональной группы в другую. Теперь мы еще добавим, что некоторые реакции ведут также к изомеризации углеродного скелета. Наше описание этих перегруппировок, протекающих через карбокатионы, начинается с реакции 3-метил-2-бутанола с соляной кислотой.

РЕАКЦИЯ ПЕРЕГРУППИРОВКИ КАРБОКАТИОНА. Реакция 2-метил-2-бутанола с соляной кислотой, протекающая по S_N1-механизму, приводит к 2-хлор-2-метилбутану:

$$H_3C-\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{OH}{\underset{|}{C}}}}-CH_2CH_3 + HCl \rightarrow H_3C-\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{Cl}{\underset{|}{C}}}}-CH_2CH_3$$

2-метил-2-бутанол 2-хлор-2-метилбутан

В аналогичных условиях 3-метил-2-бутанол дает как ожидаемый 2-хлор-3-метилбутан, так и 2-хлор-2-метилбутан:

$$H_3C-\overset{H_3C}{\overset{|}{\underset{H}{\underset{|}{C}}}}-\overset{OH}{\overset{|}{\underset{H}{\underset{|}{C}}}}-CH_3 + HCl \rightarrow H_3C-\overset{H_3C}{\overset{|}{\underset{H}{\underset{|}{C}}}}-\overset{Cl}{\overset{|}{\underset{H}{\underset{|}{C}}}}-CH_3 + H_3C-\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{Cl}{\underset{|}{C}}}}-CH_2CH_3$$

3-метил-2-бутанол 2-хлор-3-метилбутан 2-хлор-2-метилбутан

Как объяснить появление 2-хлор-2-метилбутана в последней реакции? Этот продукт получается в результате комбинации нескольких факторов. Во-первых, карбокатионы представляют собой частицы с очень высокой энергией; во-вторых, существует большая разница в содержании энергии между первичными, вторичными и третичными карбокатионами — третичные карбокатионы более стабильны, чем вторичные, а первичные наименее

стабильны по сравнению с остальными.

$$R_3C^{\oplus} > R_2HC^{\oplus} > RH_2C^{\oplus} > H_3C^{\oplus}$$ порядок стабильности катионов

В результате протонирования 3-метил-2-бутанол отщепляет воду с образованием 3-метил-2-бутил-катиона:

$$(H_3C)_2CH{-}CH(OH){-}CH_3 \xrightarrow{H^{\oplus}} (H_3C)_2CH{-}CH(\overset{\oplus}{O}H_2){-}CH_3 \xrightarrow{-H_2O} (H_3C)_2CH{-}\overset{\oplus}{C}H{-}CH_3$$

3-метил-2-бутил-катион

В этом катионе существует свободное вращение вокруг всех углерод-углеродных связей, включая связь между катионным центром и изопропильной группой (см. ниже). Как видно из рисунка, приведенного ниже, одна из конформаций катиона имеет свободную *p*-орбиталь положительно заряженного углерода, направленную параллельно соседней связи C — H; такое расположение обеспечивает максимальное взаимодействие между ними.

90°

вращение связи в карбокатионе

связь C—H, параллельная свободной *p*-орбитали (максимальное взаимодействие)

p-орбиталь направлена на наблюдателя (минимальное взаимодействие)

Возможно, что в этой конформации вакантная *p*-орбиталь взаимодействует с метинным атомом водорода. Действительно, этот водород мигрирует к положительно заряженному углероду вместе с электронной парой, которая связывала его с атомом углерода. Поскольку водород мигрирует с электронной парой, можно говорить о *миграции гидрид-иона*. В результате этой миграции менее стабильный вторичный катион превращается в более устойчивый третичный катион.

1,2-гидридный сдвиг

вторичный карбокатион

третичный карбокатион

Третичный катион реагирует с хлорид-ионом с образованием 2-хлор-2-метилбутана. Таким образом, этот неожиданный продукт является про-

дуктом перегруппировки первоначально образующегося вторичного катиона в более устойчивый третичный катион.

$$H_3C-\overset{\oplus}{C}(CH_3)-CH_2-CH_3 \xrightarrow{Cl^\ominus} H_3C-C(CH_3)(Cl)-CH_2-CH_3$$

Именно Френк Уитмор* высказал предположение, что в таких конформациях водород из С—Н-фрагмента может мигрировать с электронной парой, которая связывает его с углеродом, на вакантную *p*-орбиталь соседнего атома углерода. Этот гидридный сдвиг является примером **1,2-переноса (1,2-сдвига)**, т. е. перегруппировки, в которой мигрирующая группа переходит на соседний атом.

ТОЛЬКО ЛИ ВОДОРОД МОЖЕТ УЧАСТВОВАТЬ В ПЕРЕГРУППИРОВКАХ? Конечно, нет. Стабилизация, обусловленная изомеризацией карбокатиона, является движущей силой для реакции 1,2-переноса других групп, наиболее часто — алкильных заместителей. Например, в реакции 3,3-диметил-2-бутанола с иодистоводородной кислотой образуется значительное количество 2-иод-2,3-диметилбутана, что объясняется изображенной ниже миграцией метиланиона $CH_3:^\ominus$ от C_3 к C_2. Эти перегруппировки очень важны в органической химии, поскольку они позволяют осуществить превращение одного углеродного скелета в другой.

$$H_3C-C(CH_3)_2-CH(OH)-CH_3 \xrightarrow{HI} CH_3-C(CH_3)_2-CH(\overset{\oplus}{O}H_2)-CH_3 \xrightarrow{-H_2O} H_3C-C(CH_3)_2-\overset{\oplus}{C}H-CH_3$$

3,3-диметил-2-бутанол   вторичный катион

$$(H_3C)_3C-\overset{\oplus}{C}H(CH_3) \longrightarrow (H_3C)_2\overset{\oplus}{C}-CH(CH_3)_2 \xrightarrow{I^\ominus} (H_3C)_2CI-CH(CH_3)_2$$

вторичный катион   третичный катион   2-иод-2,3-диметилбутан

В обоих этих примерах показано, что в результате перегруппировки образуется более стабильный катион. Хотя и существуют пути для альтернативного 1,2-переноса, они не используются, поскольку приводят к образованию менее стабильных катионов и, следовательно, должны иметь более высокие энергии активации.

Одно из основных различий между тремя важными в органической химии типами реакционноспособных интермедиатов (карбокатионы, карбанионы и свободные радикалы) состоит в том, что только карбокатионы имеют тен-

---

* *Whitmore F. C.*, J. Am. Chem. Soc., 54, 3274 (1932).

$$\underset{\substack{\text{вторичный}\\ \text{катион}}}{C{-}\overset{C}{\underset{C}{C}}{-}\overset{\oplus}{\underset{H}{C}}{-}\overset{H}{\underset{H}{C}}{-}H} \begin{cases} \xrightarrow{a} C{-}\overset{\oplus}{\underset{C}{C}}{-}\overset{C}{\underset{H}{C}}{-}CH_3 \quad \text{предпочтительнее} \quad \text{третичный катион} \\ \xrightarrow{б} C{-}\overset{C}{\underset{C}{C}}{-}\overset{H}{\underset{H}{C}}{-}\overset{\oplus}{C}H_2 \quad \text{первичный катион} \end{cases}$$

денцию изомеризоваться в более стабильные частицы. Переходные состояния карбанионов и свободных радикалов для 1,2-перегруппировки, по-видимому, обладают весьма высокими энергиями, поэтому возникновение этих частиц в ходе реакции не предвещает перегруппировки углеродного скелета реагирующего соединения, даже если при этом могла бы образоваться более стабильная структура.

---

19. Каждый из приведенных ниже катионов способен перегруппировываться в более стабильный катион. Предложите структуру перегруппированного катиона, учитывая только один 1,2-перенос.

а) $CH_3CH(CH_3)\overset{\oplus}{C}HCH_3$
б) $(CH_3)_3C\overset{\oplus}{C}HCH_3$
в) $CH_3CH_2CH_2\overset{\oplus}{C}HCH(CH_3)C(CH_3)_3$
г) $CH_2{=}CHCH_2\overset{\oplus}{C}HCH_2CH_3$
д) $CH_3OCH_2\overset{\oplus}{C}HC(CH_3)_3$
е) $C_6H_5{-}CH_2{-}\overset{\oplus}{C}H_2$ (C_6H_5 — фенильная группа)
ж) $C_6H_5{-}CH(CH_3){-}\overset{\oplus}{C}H_2$
з) $C_6H_5{-}C(CH_3)_2{-}\overset{\oplus}{C}H_2$

5.7. ПО МЕХАНИЗМУ КАКОГО ТИПА БУДЕТ ОСУЩЕСТВЛЯТЬСЯ РЕАКЦИЯ: S_N1 ИЛИ S_N2?

В этом разделе мы рассмотрим некоторые факторы, определяющие, по какому из механизмов — S_N1 или S_N2 — протекает конкретная реакция замещения.

1. Характер углеродного скелета — индуктивный, резонансный и стерический эффекты. Реакция замещения протекает *по S_N1-механизму только в случае тех соединений, которые могут давать достаточно стабильные катионы!* Как правило, триалкилметильные или резонансно стабилизированные катионы обеспечивают преимущественное протекание реакции типа S_N1 по сравнению с S_N2-замещением. Влияние числа алкильных заместителей на относительные скорости сравниваемых реакций проиллюстрировано в табл. 5-4. Из данных таблицы видно, что увеличение числа алкильных заместителей облегчает реакцию S_N1 и затрудняет S_N2-реакцию. Это отражает то обстоятельство, что S_N2-реакция наиболее чувствительна к стерическим факторам, а реакция S_N1 — к электронным факторам. Увеличение числа алкильных заместителей экранирует атом углерода, связанный с уходящей группой, и это, конечно, затрудняет S_N2-процесс. Однако те же заместители стабилизируют положительный заряд на атоме углерода, несущем уходящую группу, и это благоприятствует процессу S_N1.

Правило «*Первичные галогениды реагируют по механизму S_N2, а третичные — по механизму S_N1*» является весьма полезным. Однако, как боль-

Таблица 5-4

Сравнение относительных скоростей реакций S_N1 и S_N2

$$RBr + I^{\ominus} \longrightarrow RI + Br^{\ominus} \ (S_N2)$$
$$RBr + H_2O \longrightarrow ROH + HBr \ (S_N1)$$

R	Относительная скорость S_N2-реакции	Относительная скорость S_N1-реакции
$-CH_3$	145	1,05
$-CH_2CH_3$	1	1
$-CH(CH_3)_2$	$8 \cdot 10^{-3}$	12
$-C(CH_3)_3$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1{,}2 \cdot 10^{6}$

шинство правил, оно имеет исключения. Мы уже отмечали (разд. 5.5), что аллил- и бензилгалогениды достаточно легко подвергаются S_N1-реакциям.

Аналогичным примером может служить хлорметилметиловый эфир CH_3OCH_2Cl, который также подвергается быстрому S_N1-замещению. Причина такого необычного поведения та же, что и в случае аллилхлорида,— хлорметилметиловый эфир образует резонансно стабилизированный катион. Однако в катионе, образованном из хлорметилметилового эфира, делокализация положительного заряда происходит за счет свободной пары электронов кислорода, а не электронной пары π-связи.

$$CH_3-\ddot{O}-CH_2-Cl \xrightarrow{-Cl^{\ominus}} CH_3-\ddot{O}-\overset{\oplus}{C}H_2 \leftrightarrow CH_3-\overset{\oplus}{O}=CH_2 \xrightarrow{\overset{\ominus}{O}CH_3} CH_3OCH_2-OCH_3$$

хлорметилметиловый эфир; резонансно стабилизированный катион

---

20. Катион $CH_3-O-\overset{\oplus}{C}H_2$ имеет два положительно заряженных атома: углерод, связанный с двумя атомами водорода, *и* кислород. (Это результат резонансной стабилизации положительного заряда.) Однако при взаимодействии с этим катионом нуклеофил реагирует с атомом углерода, а не кислорода. Объясните причину того, что нуклеофил атакует углерод, а не кислород. (*Примечание*: какой продукт следовало бы ожидать, если бы нуклеофил атаковал кислород? Нарисуйте для него структуру Льюиса. Что вы можете сказать об активированном комплексе, ведущем к этому продукту?)

---

2. **Характер углеродного скелета — участие соседней группы.** Если в *одной и той же молекуле имеются хороший нуклеофил (например, O, S или N) и уходящая группа и они разделены двумя атомами, то может произойти внутримолекулярное замещение уходящей группы.* В результате этой S_N2-реакции образуется трехчленное кольцо. В примере, показанном ниже, Z — внутренний нуклеофил, Nu — внешний нуклеофил.

$$R-\ddot{Z}-CH_2-CH_2-Cl \rightarrow R-\overset{\oplus}{Z}\begin{matrix}/CH_2\\ |\\ \backslash CH_2\end{matrix} \quad Cl^{\ominus}$$

Образующийся циклический продукт является весьма реакционноспособным и в свою очередь склонен к раскрытию кольца при взаимодействии

с другой молекулой нуклеофила:

$$R-\overset{\oplus}{\ddot{Z}}\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix} \; Nu^{\ominus} \rightarrow R-\ddot{Z}-CH_2-CH_2-Nu$$

Характерный пример **участия соседней группы** мы находим в реакциях горчичного газа [*бис*-(2-хлорэтил)сульфида или иприта]. Гидролиз этого соединения показан ниже. Горчичный газ отличается сильным кожно-нарывным действием и является токсичным при концентрации в воздухе 1 м. д. (миллионная доля). Его высокая реакционная способность и токсичность связаны с эффектом участия соседней группы.

$$Cl-CH_2-CH_2-\ddot{S}-CH_2-CH_2-Cl \rightarrow Cl-CH_2-CH_2-\overset{\oplus}{S}\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix} \quad Cl^{\ominus}$$

горчичный газ

$$ClCH_2CH_2-\overset{\oplus}{S}\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix} \; OH_2 \xrightarrow[-H^{\oplus}]{} Cl-CH_2CH_2-S-CH_2-CH_2-OH$$

Способность к легкому раскрытию кольца при нуклеофильной атаке делает трехчленные кольца сильнейшими алкилирующими агентами. Это свойство успешно используется в лекарственных препаратах типа хлорамбуцила — азотного иприта, применяемого при лечении хронического лимфолейкоза (белокровия). Детальный механизм действия этих препаратов пока еще не выяснен, однако обязательное наличие двух хлорэтильных групп ($Cl-CH_2CH_2-$), присоединенных к атому азота, позволяет думать, что действие препарата обусловлено «сшиванием» компонентов клетки. Бóльшая часть наших знаний о поведении in vitro таких лекарственных препаратов основана на раннем изучении горчичного газа!

$$(Cl-CH_2-CH_2)_2N-C_6H_4-CH_2-CH_2-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-H$$

хлорамбуцил (хлорбутин)

Милеран (диметилсульфонат 1,4-бутандиола) обладает алкилирующими свойствами и является антинеопластическим агентом (*неоплазм* — любой ненормальный рост ткани). Хотя это соединение имеет два центра для нуклеофильной атаки, оно не подвергается внутримолекулярному нуклеофильному замещению, поскольку в нем отсутствует нуклеофильный центр. Милеран используется главным образом для лечения хронического миелолейкоза (белокровия).

$$H_3C-\overset{O}{\overset{\|}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}}-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-O-\overset{O}{\overset{\|}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}}-CH_3$$

милеран (миелосан)

Участие соседней группы приводит к интересному стереохимическому результату. *Замещение, осуществляющееся с участием соседней группы, протекает с сохранением конфигурации!* Такого типа процесс с участием соседней группы представляет собой две последовательные S_N2-реакции. Поскольку каждая из этих реакций идет с обращением конфигурации, то две такие инверсии *должны* привести к продукту, имеющему ту же конфигурацию, что и исходное вещество. Ниже это показано в общем виде:

$$R_1R_2HC{-}L \xrightarrow[Nu^{\ominus}]{S_N2} Nu{-}CHR_1R_2 \xrightarrow[X^{\ominus}]{S_N2} R_1R_2HC{-}X$$

две инверсии приводят к сохранению конфигурации

Интересным примером участия соседней группы является гидролиз аниона (S)-2-бромпропионовой кислоты в присутствии иона серебра. Общий результат показан ниже:

$$H_3C(H)C(Br){-}C(=O)O^{\ominus} \xrightarrow[Ag^{\oplus}]{H_2O} H_3C(H)C(HO){-}C(=O)O^{\ominus}$$

анион (S)-2-бромпропионовой кислоты; анион (S)-молочной кислоты

Реакция протекает с сохранением конфигурации хирального атома углерода, и в ней участвует отрицательно заряженный кислород. Он действует как внутренний нуклеофил и замещает бром по механизму S_N2. Это — первая стадия, идущая с обращением конфигурации. (Ион серебра координируется с атомом брома и способствует его отщеплению.) Промежуточный продукт называется лактоном:

$$H_3C(H)C(Br){-}C(=O)O^{\ominus} \xrightarrow{Ag^{\oplus}} H_3C(H)C(Br\cdots Ag^{\oplus}){-}C(=O)O^{\ominus} \longrightarrow H_3C(H)C{<}(O){>}C{=}O + AgBr$$

лактон

На следующей стадии вода атакует лактон, осуществляя вторую S_N2-реакцию. Второе обращение конфигурации приводит к той же конфигурации, что и у исходного вещества.

$$H_3C(H)C{<}(O){>}C{=}O + H_2O \longrightarrow H_3C(H)C(O^{\oplus}H_2){-}C(=O)O^{\ominus}$$

На конечной стадии от положительно заряженного атома кислорода отщепляется протон. Поскольку имеется большой избыток воды, можно принять, что вода играет роль основания, которое удаляет протон.

$$H_3C(H)C(O^{\oplus}H_2){-}C(=O)O^{\ominus} + H_2O \longrightarrow H_3C(H)C(HO){-}C(=O)O^{\ominus} + H_3O^{\oplus}$$

Обычно не принято давать детали механизма стадии отщепления протона, которая завершает последовательность реакционных стадий. Эта последняя стадия может быть написана следующим образом:

$$H_3C(H)C(\overset{\oplus}{O}H_2)-COO^{\ominus} \xrightarrow{-H^{\oplus}} H_3C(H)C(OH)-COO^{\ominus}$$

Если участие соседней группы осуществляется на лимитирующей стадии, то скорость реакции может существенным образом увеличиться. Этот эффект называется *анхимерным содействием.*

Интересным примером этого является гидролиз неопентилтозилата (структура тозилатной группы, сокращенно Ts, показана ниже):

$$CH_3-C(CH_3)_2-CH_2-OTs \xrightarrow{H_2O} CH_3-C(OH)(CH_3)-CH_2-CH_3$$

неопентилтозилат 2-метил-2-бутанол

$$Ts = -S(=O)_2-C_6H_4-CH_3$$

При гидролизе неопентилтозилата получается 2-метил-2-бутанол, а *не* неопентиловый спирт. Это наблюдение наряду с другими позволяет предположить, что в большинстве случаев неопентил-катион не образуется. Полагают, что в вышеприведенном примере миграция метил-аниона происходит одновременно с отщеплением тозилат-иона. Это приводит к образованию 2-метил-2-бутил-катиона без образования первичного неопентил-катиона.

$$(H_3C)_3C-CH_2-OTs \longrightarrow (H_3C)_3C-\overset{\delta+}{C}H_2\cdots\overset{\delta-}{OTs} \longrightarrow (H_3C)_2\overset{\delta+}{C}\cdots CH_3\cdots\overset{\delta+}{C}H_2\cdots\overset{\delta-}{OTs}$$

неопентилтозилат → начинается ионизация → активированный комплекс

$$\downarrow$$

$$(H_3C)_2\overset{\oplus}{C}-CH_2-CH_3$$

третичный катион

Почему перегруппировка сопровождает ионизацию? Почему она не происходит после ионизации? Ответ на эти вопросы состоит в том, что энергия активации ниже для ионизации, сопровождаемой перегруппировкой, чем для образования первичного катиона с последующей перегруппировкой. Понижение энергии активации является результатом распределения возникающего положительного заряда между двумя углеродными атомами, один из которых является тризамещенным. Действительно, можно считать, что миграция метил-аниона способствует ионизации. Реакции, в которых мигра-

ция протекает синхронно с ионизацией и увеличивает их скорость, называют **анхимерно ускоренными.**

Эти и другие данные позволяют предположить, что простые первичные катионы $RCH_2^{\oplus}$ образуются в растворах лишь в исключительных случаях.

3. Природа растворителя. В реакциях, протекающих по механизму S_N1, образуются как катионы, так и анионы. Чем в большей степени выражена способность растворителя стабилизировать анион и катион, тем более вероятно осуществление S_N1-реакции. К числу растворителей, способствующих S_N1-реакции, относятся вода, водноорганические смеси, содержащие большое количество воды, и муравьиная кислота. В качестве растворителей для S_N2-реакций обычно используют ацетон и этанол.

Вообще растворители с высокой диэлектрической проницаемостью стабилизируют ионы и поэтому способствуют реакции S_N1. Растворители с низкой диэлектрической проницаемостью, не вызывающие стабилизации ионов, способствуют преимущественному протеканию реакций S_N2 (по сравнению с S_N1). Эффективность диполярных апротонных растворителей в случае S_N1-реакций существенно ниже, чем у растворителей, способных образовывать водородные связи.

---

21. Этанол — протонный растворитель, подобный воде и муравьиной кислоте. Однако в то время, как вода и муравьиная кислота являются хорошими растворителями для S_N1-реакций, этанол чаще всего используют как растворитель для S_N2-реакций. Какие свойства этанола препятствуют его использованию в качестве растворителя для S_N1-реакций?

---

4. Электрофильный катализ. Среди связей углерод — галоген наиболее стабильной является связь C—F, которая инертна по отношению к многим реакциям, в том числе S_N1 и S_N2. Этим отчасти объясняется практическое использование ТФЭ (тефлон или фторопласт — полимер тетрафторэтилена) и других фторированных углеводородов (например, фреонов). Тем не менее реакции нуклеофильного замещения алкилфторидов можно осуществить, если процесс проводить в кислой среде, т. е. в условиях, когда фтор образует сильную водородную связь с протоном. В данном случае уходящей группой служит HF, а не $F^{\ominus}$. Это пример ускорения реакции электронодефицитными соединениями (*электрофилами*), с которыми мы уже ранее встречались при рассмотрении взаимодействия *трет*-бутилового спирта с HBr (разд. 5.4).

$$\left(-\overset{F}{\underset{F}{C}}-\overset{F}{\underset{F}{C}}-\right)_n \qquad F-\overset{Cl}{\underset{Cl}{C}}-F$$

полимер тефлон дифтордихлорметан (фреон-12)

Ионы серебра(I) и ртути(II) стабильны в большинстве растворителей и координируются с галогенами, увеличивая тем самым активность последних в качестве уходящих групп. По своему характеру эти реакции похожи на реакции типа S_N1, хотя имеются факты, указывающие на то, что такое рассмотрение является чересчур упрощенным.

$$R-\overset{|}{\underset{|}{C}}-Cl + Ag^{\oplus} \longrightarrow \left[R-\overset{|}{\underset{|}{C}}\cdots Cl\cdots Ag\right]^{\oplus} \rightarrow R-\overset{|}{\underset{|}{C}}^{\oplus} + AgCl\downarrow$$

Осаждение галогенида серебра (AgCl, AgBr или AgI) при взаимодействии алкилгалогенидов с этанольным раствором нитрата серебра уменьшается в следующем порядке: бензил, аллил > третичный > вторичный > первич-

ный галогениды — и служит хорошим тестом, указывающим на присутствие в соединении связи углерод — галоген. Винилгалогениды $R_2C{=}CRX$ не образуют осадка галогенидов серебра из-за сравнительной нестабильности винил-катиона ($R_2C{=}CR^{\oplus}$).

5.8. НУКЛЕОФИЛ, ЭЛЕКТРОФИЛ. КТО КОГО АТАКУЕТ?

Изогнутые стрелки, используемые для описания механизмов, показывают перемещение электронов, а не атомов. Следовательно, *наши изображения механизмов реакций однозначно описывают атаку электрофилов нуклеофилами*. Несмотря на это, наши словесные описания не всегда отражают этот универсальный подход к описанию механизмов.

При словесном описании механизмов используются различные критерии для определения понятий «атакующая группа» и «субстраты».

1. Если оба реагента обладают сравнимой энергией, то обычно нуклеофил считается «атакующей группой».

2. Если же оба реагента сильно различаются по энергиям, то частица, обладающая большей энергией, рассматривается как атакующая группа. Поскольку считается, что в среднем ионы более богаты энергией, чем нейтральные молекулы, словесное описание реакции между ионом и молекулой определяется характером иона. Это объясняет, почему, например, в обеих реакциях 1 и 2, изображенных ниже, используются стрелки для описания подачи электронной пары, хотя в уравнении реакции 1 представлена «нуклеофильная атака», а в уравнении 2 — «электрофильная».

$$\mathbf{1}\quad H_3C{-}\underset{H}{\overset{CH_3}{N}}{:} \curvearrowright H_3C{-}Cl \rightarrow H_3C{-}\underset{H}{\overset{CH_3}{N^{\oplus}}}{-}CH_3 \quad Cl^{\ominus}$$

$$\mathbf{2}\quad H_3C{-}CH_2{-}\ddot{\underset{..}{Cl}}{:} \curvearrowright Ag^{\oplus} \rightarrow CH_3\overset{\oplus}{C}H_2 + AgCl\downarrow$$

---

22. Исходя из метана как единственного органического вещества и используя любые другие необходимые реагенты, предложите схемы синтеза следующих соединений:

а) CH_3Cl е) CH_3OCH_3
б) CH_3OH ж) CH_3CH_3
в) CH_3SH з) CH_3CH_2Cl
г) CH_3SCH_3 и) $CH_3CH_2OCH_2CH_3$
д) CH_3I

ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ

Анхимерное содействие. Участие соседней группы в отщеплении уходящей группы в процессах типа S_N1. Процессы ионизации, в которых анхимерное содействие имеет место, протекают с большей скоростью, чем в тех случаях, когда такого участия нет. Миграция соседней группы в процессе ионизации понижает энергию переходного состояния за счет распределения заряда в активированном комплексе. Это приводит к уменьшению энергии активации, а в результате к увеличению скорости реакции.

Апротонный растворитель. Растворитель, не имеющий атомов водорода, способных к образованию водородной связи; растворитель, который не может быть донором протонов. Некоторые апротонные растворители: гексан, бензол и диметилсульфоксид.

Бимолекулярная реакция. Реакция, в лимитирующей стадии которой участвуют две частицы. Реакция S_N2 является бимолекулярной. Молекулярность определяется нашим представлением о механизме реакции, а не из кинетических данных.

Вальденовское обращение. Обращение конфигурации хирального центра, подвергающегося S_N 2-замещению. Если в субстрате имеется только один хиральный центр, то

вальденовское обращение превращает соединение в продукт с противоположной относительной конфигурацией.

$$C_2H_5(H_3C)(H)C-Cl \xrightarrow[\text{ацетон}]{NaI} I-C(H)(C_2H_5)(CH_3) + NaCl\downarrow$$

Если нуклеофил и уходящая группа идентичны, то вальденовское обращение должно в конечном счете привести к рацемизации:

$$C_2H_5(H_3C)(H)C-I \xrightarrow[\text{ацетон}]{NaI} (\pm)\text{-}CH_3-CH(I)-C_2H_5$$

Если же в молекуле имеется несколько хиральных центров и только один из них подвергается вальденовскому обращению, то в результате образуется диастереомер исходного соединения.

$$C_2H_5(H_3C)(H)C-C(H)(I)CH_3 \xrightarrow[\text{ацетон}]{NaI} C_2H_5(H_3C)(H)C-C(H)(I)CH_3$$

диастереомеры

Гидридный перенос (гидридный сдвиг). Перенос водорода вместе со связанной с ним электронной парой, т. е. гидрид-иона $H:^{\ominus}$, от одного атома к другому. Этот перенос обычно превращает менее стабильный карбокатион в более стабильный. Приведенная ниже реакция включает гидридный перенос.

$$H_2C=CH-CH(H)-\overset{\oplus}{C}H_2 \longrightarrow H_2C=CH-\overset{\oplus}{C}H-CH_3$$

менее стабильный — более стабильный

Гиперконъюгация. Стабилизация частично заполненной или свободной орбитали путем перекрывания с заполненной связывающей σ-орбиталью.

Диполярный апротонный растворитель. Апротонный растворитель, обладающий высоким дипольным моментом, например диметилсульфоксид и диметилформамид. Его называют также полярным апротонным растворителем.

Индуктивный эффект. Перераспределение электронной плотности внутри σ-связей, которое возникает вследствие разности электроотрицательностей атомов, участвующих в этих связях. Благодаря этому эффекту галогены, кислород и азот оттягивают электронную плотность от соседних атомов.

Каноническая форма. Данная резонансная структура.

Карбокатион. Положительно заряженный ион типа $-\overset{\oplus}{\underset{|}{C}}-$. Углерод находится в состоянии sp^2-гибридизации и обладает вакантной p-орбиталью.

Карбониевый ион. Другое, более старое название карбокатиона.

Лактон. Соединение, содержащее эфирную группировку $(-O-\underset{\displaystyle O}{\overset{}{\underset{\|}{C}}}-)$ в цикле. Простейшие лактоны содержат трехчленные циклы. Эти α-лактоны обладают высокой реакционной способностью.

$$\underset{\alpha\text{-лактон}}{>C(-O-)C=O}$$

Мономолекулярная реакция. Реакция, в которой только одна частица участвует в образовании и (или) разрыве связи в активированном комплексе. Примером может служить ионизация ковалентной связи ($R—L \rightarrow R^{\oplus}L^{\ominus}$).

Нуклеофил. Любой атом или функциональная группа, которые могут действовать как доноры электронной пары (основания Льюиса) в отношении любого элемента, *кроме водорода*. Наиболее сильные нуклеофилы: $I^{\ominus}$, $HS^{\ominus}$ и $H_2P^{\ominus}$. В каждом из них атакующая электронная пара связана с поляризуемым элементом. Частицы, отдающие электронную пару *водороду*, называются основаниями.

Протонный растворитель. Растворитель, молекулы которого содержат атом водорода, способный к образованию водородной связи или к взаимодействию с основанием. Обычные протонные растворители: вода и этанол.

Реакционноспособное промежуточное соединение (интермедиат). Частица, энергия которой соответствует минимуму энергии, расположенному на энергетической кривой между двумя максимумами. В органической химии тремя обычными промежуточными соединениями являются карбокатион, карбанион и свободный радикал.

Реакционная способность. Мера энергии активации данного процесса.

S_N1-Реакция. Мономолекулярное нуклеофильное замещение. Реакция, протекающая через алкильный карбокатион. Несогласованный двухстадийный процесс.

S_N2-Реакция. Бимолекулярное нуклеофильное замещение. Согласованный процесс.

Реакция соседней группы. Нуклеофильное замещение, протекающее в две стадии. В *первой* стадии *внутренний* нуклеофил замещает уходящую группу. Во *второй* стадии *внешний* нуклеофил замещает *внутренний* нуклеофил у того углеродного атома, с которым он связывается. Обычно в реакциях соседней группы внутренний нуклеофил отделен одним атомом от углерода, связанного с уходящей группой.

$$R—\ddot{Z}—\overset{|}{\underset{|}{C}}—\overset{|}{\underset{|}{C}}—L \longrightarrow R—\overset{\oplus}{Z}\langle\begin{matrix}C\\ |\\ C\end{matrix} + L^{\ominus}$$ стадия 1

$$R—\overset{\oplus}{Z}\langle\begin{matrix}C\\ |\\ C\end{matrix}\ \ Nu^{\ominus} \longrightarrow R—Z—\overset{|}{\underset{|}{C}}—\overset{|}{\underset{|}{C}}—Nu$$ стадия 2

Реакция соседней группы описанного типа приводит в целом к сохранению конфигурации атома углерода, связанного с уходящей группой. См. **Анхимерное содействие.**

Резонансный гибрид. Атомное и электронное распределение, соответствующее «реальной молекуле». Все резонансные структуры имеют одно и то же расположение *атомов*, и оно соответствует расположению *атомов* в реальной молекуле. Однако резонансные структуры характеризуются *электронным* распределением, отличным от электронного распределения в резонансном гибриде.

Согласованный процесс. Одностадийная реакция, т. е. реакция, в которой исходное соединение и продукт разделяет только переходное состояние.

Стабильность. Указание на энергию частицы в основном состоянии. В этом смысле стабильность не связана прямо с реакционной способностью. Если говорят, что частица стабилизируется (например, вследствие резонанса), то это означает, что частица под влиянием этого воздействия приобретает более низкую энергию основного состояния, чем в отсутствие воздействия.

Электрофил. Любая частица, которая взаимодействует с электронной парой. Типичными электрофилами являются протон, ион серебра ($Ag^{\oplus}$) и кислоты Льюиса (например, хлорид алюминия).

ЗАДАЧИ

23. Объясните следующие термины своими словами, с приведением соответствующих примеров, где это возможно: а) нуклеофил, б) электрофил, в) общий кинетический порядок реакции, г) молекулярность, д) бимолекулярная реакция, е) мономолекулярная реакция, ж) диполярный апротонный растворитель.

24. Предскажите основные продукты следующих реакций, если они протекают:

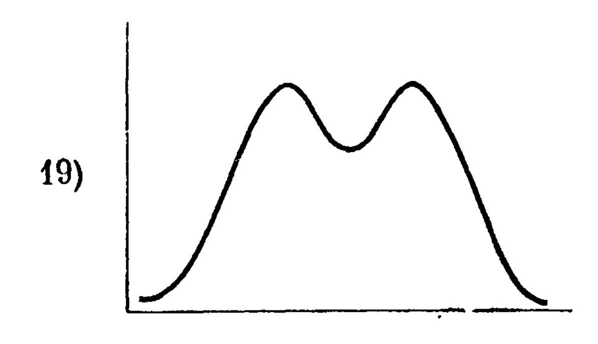
а) хлорметан + избыток аммиака
б) аммиак + избыток хлорметана
в) неогексилбромид + метилмеркаптид натрия ($Na^{\oplus}CH_3S^{\ominus}$)
г) (R)-2-бромбутан + $Cl_2/h\nu$
д) (S)-2-хлорбутан + $Br_2/h\nu$
е) милеран + цианид натрия в диметилформамиде (растворитель)

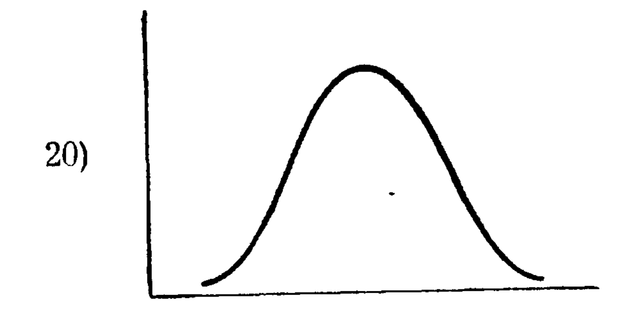
25. Вторую стадию реакции S_N1 можно описать как взаимодействие основания Льюиса с кислотой Льюиса. а) Дайте определение терминам: «кислота Льюиса», «основание Льюиса». б) Приведите характерный пример реакции S_N1. Определите кислоту Льюиса и основание Льюиса на второй стадии реакции в вашем примере.

26. Приведенная ниже таблица, будучи заполненной, суммирует важные характеристики реакций S_N1 и S_N2. Используя набор утверждений, приведенных после таблицы, заполните таблицу, заменяя буквы номерами соответствующих утверждений. Каждое утверждение используйте один раз.

Характеристика	S_N2	S_N1
Механизм	а	б
Вид энергетического профиля	в	г
Стереохимия	д	е
Зависимость скорости реакции от концентрации нуклеофила	ж	з
Влияние нуклеофильности на скорость реакции	и	к
Влияние растворителя на скорость реакции	л	м
Влияние структуры алкильной группы на скорость реакции	н	о
Вероятность перегруппировки	п	р
Число промежуточных продуктов в процессе	с	т
Число переходных состояний в процессе	у	ф

Утверждения: 1) обращение конфигурации; 2) зависят от концентрации нуклеофила и субстрата; 3) мономолекулярный двухстадийный процесс; 4) протонные растворители с высокой диэлектрической проницаемостью, увеличивающие скорость реакции; 5) перегруппировки встречаются очень редко; 6) в этом процессе один промежуточный продукт; 7) бимолекулярный одностадийный процесс; 8) рацемизация; 9) увеличение нуклеофильности увеличивает скорость; 10) увеличение числа алкильных групп у атома углерода, связанного с уходящей группой, уменьшает скорость реакции; 11) скорость реакции не зависит от концентрации нуклеофила; 12) могут наблюдаться перегруппировки; 13) не образуется промежуточных продуктов; 14) один; 15) два; 16) влияние растворителя незначительно; 17) не зависит от силы нуклеофила; 18) увеличение числа алкильных групп у атома углерода, связанного с уходящей группой, увеличивает скорость реакции;

19) 

20) 

27. Любую ионную реакцию можно рассматривать как реакцию между донором электронной пары (нуклеофил) и акцептором электронной пары (электрофил). В следующих реакциях определите 1) нуклеофил, 2) электрофил и 3) уходящую группу:

а) $I^{\ominus} + CH_3Cl \rightarrow CH_3I + Cl^{\ominus}$

б) $Br^{\ominus} + CH_3I \rightarrow CH_3Br + I^{\ominus}$

в) $HO^{\ominus} + NH_4^{\oplus} \rightarrow H_2O + NH_3$

г) $NH_3 + Cl{-}S(O)_2{-}CH_3 \rightarrow CH_3{-}S(O)_2{-}\overset{\oplus}{N}H_3\ Cl^{\ominus}$

д) $CH_3CHFCH_2CH_3 + Ag^{\oplus} \rightarrow CH_3\overset{\oplus}{C}HCH_2CH_3 + AgF$

е) $CH_3S{-}SCH_3 + H^{\ominus} \rightarrow CH_3SH + CH_3S^{\ominus}$

ж) $CH_3{-}S{-}CH_2{-}CH_2{-}Cl \rightarrow CH_3{-}\overset{\oplus}{S}\langle{}^{CH_2}_{CH_2}\ (\text{цикл})\ Cl^{\ominus}$

28. Объясните следующее:

а) Феноксид-ион является лучшей уходящей группой, чем этоксид-ион

$C_6H_5{-}O^{\ominus}$ (феноксид-ион) $\qquad CH_3CH_2O^{\ominus}$ (этоксид-ион)

б) *трис*-(Трифторметил)амин $(CF_3)_3N$ не обладает свойствами нуклеофила, тогда как триметиламин — прекрасный нуклеофил.

в) Спирты ROH реагируют с метилиодидом в присутствии иона серебра с образованием метиловых эфиров типа $R{-}O{-}CH_3$. В отсутствие иона серебра реакция между спиртами и иодистым метилом не идет.

29. Предложите нуклеофил, под действием которого *н*-бутилбромид превратится в следующие соединения:

а) *н*-бутилхлорид
б) *н*-октан
в) тетра-*н*-бутиламмонийбромид $[(н\text{-}C_4H_9)_4\overset{\oplus}{N}\overset{\ominus}{Br}]$
г) метил-*н*-бутиловый эфир $(CH_3OCH_2CH_2CH_2CH_3)$
д) 2-метилгексан
е) *н*-бутилацетат $[CH_3CH_2CH_2CH_2OC(O)CH_3]$
ж) *н*-бутилцианид $(CH_3CH_2CH_2CH_2CN)$

30. Каждый из следующих синтезов, ведущих к желаемому продукту, содержит ошибку. (Продукт указан правильно.) Установите ошибку и предложите способ ее устранения:

а) $CH_3CH_2CH_2Cl + NaI \xrightarrow{\text{ацетон}} CH_3CHICH_3$

б) $(CH_3)_3CCl + NaI \xrightarrow{\text{ацетон}} CH_3CH_2CH_2CH_2I$

в) $CH_3CH_2CH_2OH + CH_3O^{\ominus} \xrightarrow{CH_3OH} CH_3CH_2CH_2OCH_3$

г) $CH_3CH_2CH_2Cl + NaI \xrightarrow{\text{ацетон}} ICH_2CH_2CH_2I$

д) $CH_3Cl + \overset{\oplus}{Na}\overset{\ominus}{O}CH_3 \xrightarrow{CH_3OH} CH_3OCH_2CH_3$

е) $CH_3CH_3 + NaI \xrightarrow{\text{ацетон}} CH_3CH_2I$

31. В каждом из следующих уравнений записаны неправильные продукты реакции. Укажите, какие продукты должны были получиться.

а) $CH_3Cl + Li(CH_3)_2Cu \rightarrow CH_3CH_2Cl$

б) $CH_3Cl + \overset{\oplus}{Na}\overset{\ominus}{O}CH_3 \rightarrow CH_3CH_2OH$

в) $CH_3CH{=}CH{-}CH_2Cl \xrightarrow[\text{нагревание}]{H_2O} CH_3CH{=}C(OH){-}CH_3$

г) $CH_3OCH_2Cl + I^{\ominus} \xrightarrow{\text{ацетон}} ICl + CH_3OCH_2^{\ominus}$

д) $CH_3{-}N(CH_3){-}CH_3 + CH_3CH_2Cl \rightarrow CH_3N(CH_3)(CH_2CH_3) + CH_3Cl$

32. Предложите способ осуществления каждого из следующих превращений исходного вещества в желаемый продукт. Может потребоваться несколько стадий. Используйте любые необходимые реагенты.

а) метан → метилхлорид
б) метилхлорид → метилиодид
в) метилиодид → метиловый спирт (CH_3OH)

г) метилиодид → метиламин (CH_3NH_2)
д) 2-метилпропан → *трет*-бутилхлорид
е) *трет*-бутилхлорид → метил-*трет*-бутиловый эфир [$(CH_3)_3COCH_3$]
ж) метан → ацетонитрил (CH_3CN)
з) 2,2-диметилпропан → 1-хлор-2,2-диметилпропан
и) 2,2-диметилпропан → 2-метил-2-бутанол [$CH_3C(OH)(CH_3)CH_2CH_3$]

33. Предложите комбинацию нуклеофила и субстрата, которая приведет к следующим продуктам:

а) CH_3OH
б) CH_3CH_2Cl
в) CH_3CHICH_3
г) CH_3OCH_3
д) $CH_3OCH_2CH_3$
е) $CH_3OC(CH_3)_3$
ж) CH_3CN
з) CH_3NH_2
и) $(CH_3)_3N$
к) $CH_3C(=O)OCH_3$
л) $CH_3CH_2N_3$
м) $(CH_3)_3S^{\oplus}Br^{\ominus}$
н) $CH_3OCH_2OCH_3$
о) $CH_3C{\equiv}C{-}CH_3$
п) $CH_3C{\equiv}CC(CH_3)_3$
р) CH_3SCH_3
с) $CH_3CH(CN)CH_3$
т) $NC{-}CH_2CH_2CH_3$
у) (±)-$CH_3CHICH_2CH_3$

34. «Я рассматриваю реакцию аммиака с хлористым водородом как нуклеофильное замещение, а именно бимолекулярное, если реакция проводится в инертном растворителе типа *н*-гексана. Однако, к сожалению, по крайней мере один из основных критериев, позволяющих установить, что реакция протекает по S_N2-механизму, отсутствует для этого процесса. Будучи достаточно смелым, я могу принять, что и в воде, в которой сухой хлористый водород растворяется, давая то, что мы называем соляной кислотой (но в действительности содержит $H_3O^{\oplus}$ и $Cl^{\ominus}$), реакция в основном все равно будет протекать по S_N2-механизму. Я утверждаю это потому, что наряду с другими аргументами имею в виду, что хлористый водород (свободный от воды) растворяется в гексане, не образуя ионов». Это утверждение правильно. а) Нарисуйте перенос протона от хлористого водорода к аммиаку и воде, рассматривая эти реакции как S_N2-процессы. б) Какой из критериев S_N2-реакций нельзя наблюдать в этих процессах? в) С точки зрения исследователя отсутствие ионизации сухого хлористого водорода в алканах исключает возможность протекания этих реакций по S_N1-механизму. Каково основание для такого заключения?

35. Обработка неопентилмагнийбромида иодом дает с хорошим выходом неопентилиодид. Предложите механизм этой реакции, осуществляемой в эфире. *Примечание*: можно считать, что неопентилмагнийбромид находится в равновесии с его карбанионом:

$$H_3C{-}C(CH_3)_2{-}CH_2{-}MgBr \rightleftarrows H_3C{-}C(CH_3)_2{-}CH_2^{\ominus}\colon\ \overset{\oplus}{MgBr}$$

неопентилмагний-бромид

36. Предскажите порядок возрастания реакционной способности в реакциях S_N2-замещения следующих соединений: а) $CH_3CH_2CCl(CH_3)_2$, б) $CH_3(CH_2)_4Cl$, в) $CH_3(CH_2)_4I$ и г) $(CH_3)_3CCH_2Cl$. Объясните ваш ответ.

37. Окончивший учебное заведение студент надеялся улучшить выход продукта реакции метилиодида с нуклеофилом, используя диполярный апротонный растворитель вместо диоксана. Он выбрал диметилсульфоксид из-за его высокой температуры кипения. (Какова его первая ошибка?) Обрабатывая реакционную смесь, он обнаружил, что получил очень мало желаемого продукта. Вместо него он получил большое количество кристаллического продукта, содержащего серу и иод. Это соединение немедленно реагировало с водным раствором нитрата серебра, давая осадок иодида серебра. Можете ли вы объяснить эти наблюдения?

38. Высокая реакционная способность аллилгалогенидов в реакциях S_N1-замещения объясняется уменьшением энергии активации образования аллил-катиона главным образом вследствие резонанса. В то же время резонанс уменьшает нуклеофильность различных анионов за счет делокализации их заряда, вызывая тем самым стабилизацию этих частиц. К анионам, стабилизированным вследствие резонанса, относятся нитрат $NO_3^{\ominus}$, сульфат $SO_4^{2\ominus}$ и фосфат $PO_4^{3\ominus}$. Имея в виду, что резонансные структуры отличаются только распределением электронов, нарисуйте по две резонансные структуры для каждого из этих ионов, стараясь свести число формальных зарядов на каждом носителе заряда к минимуму. Какое максимальное число эквивалентных резонансных структур возможно для каждого из этих ионов?

Только для того, чтобы помочь вам начать решение этой задачи, ниже приводятся важные резонансные структуры карбонат-аниона $CO_3^{2\ominus}$ (I—III). Обратите внимание, каким образом каждый атом кислорода участвует в связи C=O. Мы могли бы написать больше резонансных структур, таких, как, например, структура IV, однако она требует большего разделения зарядов, чем другие, и поэтому считается несущественной; на основании резонансных структур I—III вы можете составить себе представление о карбонат-анионе, как о слабом нуклеофиле.

I ↔ II ↔ III; IV — структура с высокой энергией

39. Простыми эфирами называются соединения типа R—O—R. Они довольно инертны в реакциях замещения как S_N1-, так S_N2-типа. Однако многие эфиры расщепляются на два фрагмента при обработке концентрированной иодистоводородной кислотой (HI). Например, диметиловый эфир под действием HI дает метиловый спирт и метилиодид:

$$CH_3OCH_3 + HI \rightarrow CH_3I + CH_3OH$$

диметиловый эфир

Напротив, с иодидом натрия (NaI) диметиловый эфир не реагирует ни в воде, ни в ацетоне. а) Предложите механизм расщепления диметилового эфира, который учитывает эти факты. б) Этил-*трет*-бутиловый эфир $(CH_3)_3C—O—CH_2CH_3$ при взаимодействии с концентрированной иодистоводородной кислотой дает *трет*-бутилиодид и этанол. [При этом *трет*-бутиловый спирт $(CH_3)_3COH$ и этилиодид не образуются.] Хотя этот процесс также является расщеплением простого эфира, он не протекает по тому же механизму, что и реакция в пункте «а». Каков механизм расщепления этил-*трет*-бутилового эфира?

40. Обнаружено, что (R)-$CH_3CH_2CH(OH)CH_3$ в результате стояния в водном растворе кислоты теряет оптическую активность. Объясните этот факт.

41. При взаимодействии *мезо*- или D,L-2,3-дихлорбутана с избытком иодида натрия в ацетоне образуется смесь *мезо*- и D,L-2,3-дииодбутанов. Любое из исходных веществ дает одну и ту же смесь, в которой количества *мезо*- и D,L-продуктов не равны. Объясните эти факты.

42. Взаимодействие как (+)-, так и (—)-*трео*-3-бром-2-бутанола с HBr дает (±)-2,3-дибромбутан. В результате этой реакции получаются эквимолярные количества D- и L-изомеров 2,3-дибромбутана и не получается *мезо*-изомер.

$$CH_3CHBr—CH(CH_3)OH$$

3-бром-2-бутанол

Аналогичная реакция (+)- или (—)-*эритро*-3-бром-2-бутанола приводит в тех же условиях к *мезо*-2,3-дибромбутану, при этом D,L-форма не образуется. Объясните эти наблюдения. (*Примечание*: рассмотрите промежуточный продукт, который обусловливает такую стереоспецифичность.)

43. (2R, 3S)-3-Метил-2-пентанол реагирует с концентрированной бромистоводородной кислотой, давая алкилбромиды, образовавшиеся с перегруппировкой и без нее. Укажите продукты реакции, отмечая их оптическую активность.

44. Предположим, что мы определили скорость рацемизации как скорость взаимного *превращения* энантиомеров, т. е. (+) → (—), вместо того чтобы определить ее как скорость превращения энантиомера в рацемическую модификацию. Как это изменит сравнительные скорости введения метки и рацемизации в реакции радиоактивного иодид-иона и 2-иодбутана (разд. 5.2)? Объясните ваш ответ.

45. Хлорацетон $CH_3C(O)CH_2Cl$ претерпевает бимолекулярное замещение быстрее, чем *н*-пропилхлорид, но со спиртовым раствором нитрата серебра (S_N1-реакция) он реагирует значительно медленнее. Объясните эти результаты.

46. Приведенная ниже реакция представляет собой интересное замещение, в частности, потому, что углеродный скелет продукта отличается от скелета исходного вещества. Объясните механизм этого процесса. (*Примечание*: промежуточный продукт $C_8H_{18}NCl$ с предосторожностями можно выделить из реакционной смеси. Он растворим в воде. Если исходное вещество оптически активно, то и продукт также оптически активен.)

$$CH_3CH_2—N(CH_2CH_3)—CH_2—CH(CH_2CH_3)—Cl \xrightarrow{OH^\ominus} CH_3CH_2—N(CH_2CH_3)—CH(CH_2CH_3)—CH_2OH$$

47. С увеличением полярности растворителя увеличивается скорость S_N2-реакции амина R_3N: с алкилгалогенидом $R'X$, дающей аммонийную соль $R_3\overset{\oplus}{N}R'\ X^{\ominus}$. Нарисуйте энергетический профиль реакции в менее полярном и более полярном растворителе. Используя аргументы, связанные с природой активированного комплекса и исходных веществ, объясните влияние растворителя.

$$R_3N + R'X \rightarrow R_3\overset{\oplus}{N}R'\ X^{\ominus}\ (S_N2)$$

48. 3-Хлор-1-бутен $CH_3CHCl{-}CH{=}CH_2$ реагирует с раствором этилата натрия в этаноле ($Na^{\oplus}C_2H_5O^{\ominus}/C_2H_5OH$) с образованием 3-этокси-1-бутена $CH_3CH(OC_2H_5)CH{=}CH_2$. Суммарно реакция второго порядка: первого порядка по 3-хлор-1-бутену и первого порядка по этоксид-иону. Однако в отсутствие этоксид-иона 3-хлор-1-бутен реагирует с этанолом, давая как 3-этокси-1-бутен, так и 1-этокси-2-бутен $CH_3CH{=}CHCH_2OC_2H_5$. Объясните эти результаты.

49. Объясните причину, по которой пятикоординационный углерод встречается только в богатых энергией частицах типа переходного состояния S_N2-реакций, а соединения пятикоординационного фосфора типа PCl_5 являются обычными весьма устойчивыми соединениями. (*Примечание*: рассмотрите орбитали фосфора и углерода.)

50. Было обнаружено, что (+)-1-фенилэтилхлорид при растворении в водно-ацетоновой смеси, содержащей хлорид ртути(II), теряет в некоторой степени оптическую активность еще не будучи гидролизованным в (±)-1-фенилэтанол. Объясните.

$$C_6H_5{-}\underset{CH_3}{\overset{H}{C}}{-}Cl \qquad C_6H_5{-}\underset{CH_3}{\overset{H}{C}}{-}OH$$

1-фенилэтилхлорид 1-фенилэтанол

51. Теоретически оптически чистый энантиомер в результате реакции S_N1 должен дать рацемический продукт. Однако в действительности многие реакции S_N1 завершаются образованием небольшого избытка продукта с обращенной конфигурацией. Другое, не менее важное обстоятельство состоит в том, что количество инвертированного продукта уменьшается по мере увеличения стабильности промежуточно образующегося катиона. Исключительно устойчивые катионы приводят к ожидаемому соотношению энантиомеров (1:1). Предложите объяснение этим фактам.

52. Следующая реакция изучалась в *газовой фазе*:

$$X^{\ominus} + CH_3Cl \rightarrow CH_3X + Cl^{\ominus}$$

Был найден следующий порядок уменьшения нуклеофильности галогенидов ($X^{\ominus}$): $F^{\ominus} > Br^{\ominus} > I^{\ominus}$. Объясните этот порядок.

53. Реакцию S_N2 (+)-2-иодбутана с ^{131}I можно изучать двумя различными методами: а) можно наблюдать включение радиоактивного иода в 2-иодбутан и б) можно следить за потерей оптической активности 2-иодбутаном. Если мы определим скорость рацемизации как «скорость превращения энантиомера в рацемический продукт» [т.е. (+) → (±)], то мы найдем, что скорость рацемизации (+)-2-иодбутана *вдвое* больше скорости включения ^{131}I в 2 иодбутан. Объясните, как это соотносится с механизмом S_N2. (*Примечание*: (+)-2-иодбутан и (+)-2-иодбутан-^{131}I имеют одно и то же оптическое вращение в пределах ошибки эксперимента.)

6. АЛКИЛГАЛОГЕНИДЫ — РЕАКЦИИ ЭЛИМИНИРОВАНИЯ И РЕАКТИВЫ ГРИНЬЯРА

6.1. ВВЕДЕНИЕ

Очень немногие органические реакции протекают со 100%-ным выходом. Это происходит потому, что невозможно так подобрать условия, чтобы полностью исключить конкурирующие процессы. Лучшее, чего можно добиться подбором условий, — это преимущественное протекание одной реакции по сравнению с другими. Реакции нуклеофильного замещения не составляют исключения, поскольку они конкурируют с *реакциями элиминирования* (*отщепления*). Действительно, соответствующий подбор реагентов и условий реакции может привести к тому, что бо́льшее количество исходного соединения подвергнется элиминированию, чем замещению. В силу того что реакции замещения и отщепления тесно связаны, основная часть этой главы посвящается реакциям элиминирования — этому второму важному типу ионных алифатических реакций.

Изучив реакции элиминирования, мы перейдем к рассмотрению соединений, содержащих связь металл — углерод. Такие соединения обычно называют *металлорганическими* соединениями *. Хотя имеется множество типов металлорганических соединений, мы сосредоточим наше внимание на одном из наиболее многосторонних из когда-либо открытых реагентов — реактиве Гриньяра. Реактив Гриньяра содержит связь углерод — магний. Металлорганические соединения включены в эту главу для того, чтобы дать полный обзор использования алкилгалогенидов как субстратов в реакциях замещения, элиминирования и получения соединений, содержащих связь металл — углерод.

6.2. КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКЦИИ ЭЛИМИНИРОВАНИЯ

Наиболее характерная особенность реакций элиминирования состоит в том, что от субстрата отщепляются два фрагмента и в результате образуется модифицированный субстрат и две более мелкие единицы. В одном из таких фрагментов можно узнать «уходящую группу» типа той, что обсуждалась в гл. 5. В результате элиминирования в модифицированном субстрате обычно образуется новая σ- или π-связь.

Субстрат → модифицированный субстрат + фрагмент 1 + фрагмент 2

Один из способов классификации реакций элиминирования состоит в использовании греческого алфавита для обозначения атомов скелета, связанных с уходящими группами. Атом, несущий типичную уходящую группу (например, Cl), обозначается C_α, а атом, несущий нетипичную уходящую группу (например, водород), обозначается последовательно, начиная с C_α. Когда имеются две типичные уходящие группы (например, два хлора),

* Наша первая встреча с металлорганическими соединениями произошла в разд. 3. 8, где при получении алканов мы использовали литийалкилы и диалкилкупраты лития.

обозначение C_α произвольно. Можно считать, что реакции отщепления проходят от C_α и C_α; C_α и C_β; C_α и C_γ и т. д. Для простоты такие реакции классифицируются по старшей букве, и на основе этого правила только что указанные реакции будут называться α-, β- и γ-элиминированием соответственно.

Если оба отщепляющихся фрагмента связаны с одним и тем же атомом углеродного скелета, то такой процесс называется α-элиминированием и в результате образуется электронодефицитная частица, известная под названием *карбена* (детально обсуждается в гл. 8). Реакции α-элиминирования встречаются довольно редко (см. задачу 2).

$$R{-}\underset{\underset{Y}{|}}{\overset{\overset{R}{|}}{C_\alpha}}{-}L \rightarrow \underset{\text{карбен}}{R{-}\ddot{C}{-}R} + L + Y \qquad \text{α-элиминирование}$$

Если уходящие группы связаны с соседними атомами, то реакция отщепления, приводящая к возникновению новой π-связи, протекает путем β-элиминирования:

$$Y{-}\underset{\underset{R}{|}}{\overset{\overset{R}{|}}{C_\beta}}{-}\underset{\underset{R}{|}}{\overset{\overset{R}{|}}{C_\alpha}}{-}L \rightarrow \underset{\text{алкен}}{R_2C{=}CR_2} + L + Y \qquad \text{β-элиминирование}$$

Реакции элиминирования групп, расположенных далеко друг от друга, приводят к циклическим соединениям. Ниже приведен соответствующий пример:

$$\underset{\alpha}{L{-}CH_2}{-}\underset{\beta}{CH_2}{-}\underset{\gamma}{CH_2}{-}Y \rightarrow \underset{\text{циклопропан}}{(CH_2)_3} + L + Y \qquad \text{γ-элиминирование приводит к образованию цикла}$$

---

1. Определите каждую из следующих реакций как α-, β-, γ- или δ-элиминирование:

а) $CH_3CH_2Br \rightarrow CH_2{=}CH_2$
б) $CH_3CH_2CHBrCH_3 \rightarrow CH_3CH{=}CHCH_3$
в) $BrCH_2CH_2CHBrCH_3 \rightarrow CH_2\!\left<\begin{matrix}CH_2\\|\\CHCH_3\end{matrix}\right.$
г) $CH_3CH{=}CHCH_2Br \rightarrow CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$
д) $CH_2Br_2 \rightarrow CH_2$:
е) $CH_3CHBrCHClCH_3 \rightarrow CH_3CH{=}CHCH_3$

2. Принимая во внимание только число образующихся и разрывающихся связей, ответьте, почему следует ожидать, что α-элиминирование, приводящее к карбену, будет протекать медленнее (т. е. будет иметь более высокую энергию активации), чем β-элиминирование, приводящее к алкену.

$$R{-}\underset{\underset{R}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}}{-}\underset{\underset{R}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}}{-}L \xrightarrow[\text{(медленнее)}]{\text{α-элиминирование}} R{-}\underset{\underset{R}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}}{-}\ddot{C}{-}R + H{-}L$$

$$R{-}\underset{\underset{R}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}}{-}\underset{\underset{R}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}}{-}L \xrightarrow[\text{(быстрее)}]{\text{β-элиминирование}} (R)(R)C{=}C(H)(R) + H{-}L$$

В этой главе будут обсуждены три типа механизмов элиминирования: E2 (*элиминирование бимолекулярное*), E1 (*элиминирование мономолекулярное*) и E1cb (*элиминирование мономолекулярное сопряженным основанием*).

При чтении следующих страниц следует иметь в виду, что существуют два *независимых* способа классификации реакций элиминирования. Один из них базируется на обозначении относительного расположения двух уходящих групп в исходном соединении (речь идет об α, β... обозначениях). Другая система основана на механизме отщепления этих групп и не связана с учетом их взаиморасположения (это обозначения E1, E2 и E1cb). В принципе можно встретиться и с обозначениями типа α-E1, α-E2, α-E1cb, β-E1 и т. д. По ряду причин, некоторые из которых будут рассмотрены ниже (см. также задачу 2), наиболее часто встречающимся типом реакций отщепления является β-элиминирование. Более того, из дальнейшего изложения станет очевидным, что в большинстве случаев реакции отщепления протекают по механизмам E1 и E2. Поскольку эта глава будет посвящена почти исключительно реакциям β-элиминирования, мы начнем с обсуждения процесса β-E2.

6.3. РЕАКЦИИ E2

Донор электронной пары может отдавать свою пару электронов атому углерода, связанному с уходящей группой. В этом случае он называется нуклеофилом. Тот же донор может в принципе отдать свою электронную пару атому водорода. Тогда его называют основанием.

Многие органические молекулы содержат заместитель, который мог бы играть роль уходящей группы. Это обстоятельство, а также наличие атаки донора электронной пары на атом углерода, связанный с уходящей группой, создают необходимые предпосылки для осуществления реакции S_N2. *Но что произойдет, если имеется препятствие к замещению уходящей группы донором электронной пары? Что произойдет, например, при атаке гидроксид-иона на трет-бутилхлорид?* Мы знаем, что гидроксид-ион не может заместить ион хлора; стерические препятствия делают невозможной S_N2-атаку на атом углерода, связанный с хлором.

$$HO^{\ominus} \longrightarrow (H_3C)_3C\text{—}Cl \not\longrightarrow \quad \text{реакция } S_N2 \text{ не осуществляется}$$

Если условия реакции являются неблагоприятными для замещения по механизму S_N2, как в вышеприведенном примере, то можно ожидать, что *основность* донора электронной пары определит направление реакции между атакующей группой и субстратом. Это означает, что в случае реакции гидроксид-иона с *трет*-бутилхлоридом следует ожидать, что гидроксид-ион будет действовать как основание, а не как нуклеофил. Атака гидроксид-иона будет направлена на водород, а не на атом углерода, связанный с хлором. *Конечным результатом этой атаки на атом водорода и будет β-элиминирование*, а его продуктом будет алкен.

Реакция между гидроксид-ионом и *трет*-бутилхлоридом приводит к 2-метилпропену. Кроме того, образуются хлорид-ион и вода.

$$CH_3\text{—}\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}\text{—}Cl + OH^{\ominus} \rightarrow \underset{\text{2-метилпропен}}{CH_2{=}C(CH_3)_2} + H_2O + Cl^{\ominus}$$

Можно видеть, что *трет*-бутилхлорид действительно отщепил хлорид-ион и протон. Несмотря на это, не совсем правильно говорят, что *трет*-бутилхлорид отщепляет хлористый водород. Поэтому элиминирование, при котором субстрат отщепляет протон и ион галогена, называют **дегидрогалогенированием.** Ниже приведено уравнение, в котором указано отщепляющееся соединение:

$$CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-Cl \xrightarrow[-HCl]{OH^{\ominus}} CH_2=C\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$$

Общее уравнение дегалогенирования следующее:

$$R-\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle R}{\overset{|}{\underset{|}{C_\beta}}}}-\overset{\displaystyle R}{\underset{\displaystyle X}{\overset{|}{\underset{|}{C_\alpha}}}}-R \xrightarrow[\text{основание}]{-HX} \begin{matrix} R & & R \\ & C=C & \\ R & & R \end{matrix}$$

дегидрогалогенирование (реакция β-элиминирования)

Реакция элиминирования, которая только что была представлена, является бимолекулярной. [Вспомните, это означает, что в лимитирующей стадии участвуют две частицы (разд. 5. 2).] **Сокращенно этот механизм обозначается E2.** Много различных типов фрагментов могут отщепляться в результате E2-элиминирования. Однако, поскольку бóльшая часть исследований, посвященных детальному механизму этой реакции, осуществлена на алкилгалогенидах в качестве субстратов, мы в этой главе рассмотрим реакцию дегидрогалогенирования.

Вслед за общими положениями разберем конкретный пример реакции изопропилбромида с этоксид-ионом в этаноле, протекающей по механизму E2. При взаимодействии изопропилбромида с этилатом натрия продукт S_N2-реакции (этилизопропиловый эфир) составляет лишь 20% от *общего* продукта реакции. Остальное — пропен, полученный по реакции E2.

$$\underset{\text{этоксид-ион}}{CH_3CH_2O^{\ominus}} + \underset{\text{изопропилбромид}}{H-\overset{\displaystyle C_\beta H_3}{\underset{\displaystyle C_\beta H_3}{\overset{|}{\underset{|}{C_\alpha}}}}-Br} \xrightarrow{C_2H_5OH} \begin{cases} \xrightarrow[-Br^{\ominus}]{S_N2} \underset{\text{этилизопропиловый эфир}}{CH_3CH_2OCH(CH_3)_2} \quad (20\%) \\ \xrightarrow[-HBr]{E2} \underset{\text{пропен}}{CH_3CH=CH_2} \quad (80\%) \end{cases}$$

МЕХАНИЗМ. В E2-реакции изопропилбромида и этоксид-иона основание ($C_2H_5O^{\ominus}$) атакует электронной парой, находящейся на кислороде, атом водорода в β-положении к уходящей группе ($Br^{\ominus}$). По мере того как это происходит, электронная пара, образующая C_β—H-связь, «колеблется» около соседнего C_α и атакует его. Очевидно, что 10 электронов невозможно одновременно разместить на внешней электронной оболочке атома углерода, и поэтому бром вытесняется вместе с парой электронов связи C—Br. В результате этого процесса между атомами C_α и C_β образуется π-связь, и, следовательно, соединявшая эти атомы простая связь превращается в двойную.

$$CH_3CH_2O^{\ominus} \curvearrowright H-\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle H}{\overset{|}{\underset{|}{C_\beta}}}}-\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle H}{\overset{|}{\underset{|}{C_\alpha}}}}-Br \rightarrow CH_3CH_2OH + Br^{\ominus} + H_2C=CHCH_3$$

Активированный комплекс для этой реакции характеризуется наличием частично образовавшихся связей O—H и C_α — C_β (π-связь) и частично расщепившихся связей H—C_β и C_α —Br. Этот процесс является **согласован-**

ным элиминированием, поскольку образование и разрыв связей происходят одновременно.

$$C_2H_5-\overset{\delta\ominus}{O}\cdots H\cdots \underset{H}{\overset{H}{C_\beta}}\cdots\underset{H}{\overset{CH_3}{C_\alpha}}\cdots\overset{\delta\ominus}{Br}$$ **активированный комплекс для Е2-отщепления HBr из изопропилбромида**

Уравнение скорости реакции элиминирования имеет такой же вид, как и в случае реакций S_N2. Они различаются лишь тем, что имеют различные константы скорости реакции (k и k'):

скорость $= k\,[CH_3CHBrCH_3]\,[C_2H_5O^{\ominus}]$ **уравнение скорости реакции элиминирования**

скорость $= k'\,[CH_3CHBrCH_3]\,[C_2H_5O^{\ominus}]$ **уравнение скорости реакции замещения**

Энергетический профиль этой реакции представлен на рис. 6-1.

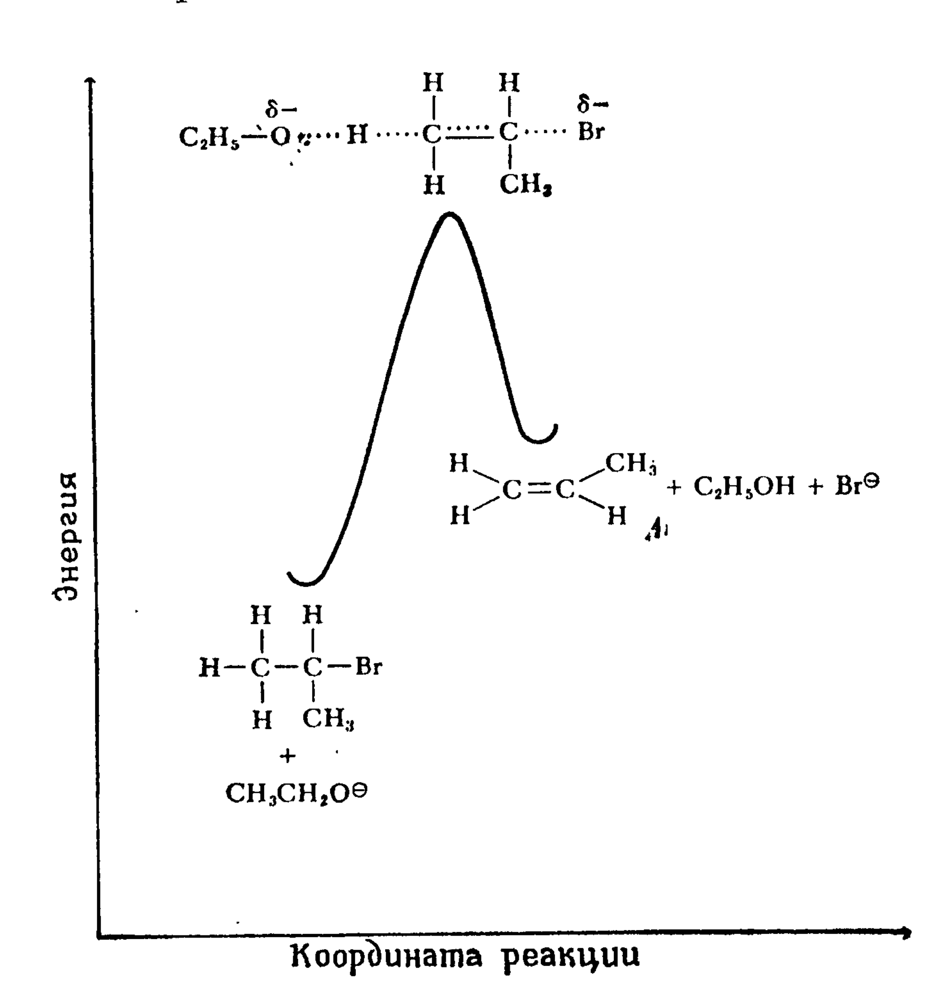


Рис. 6-1. Реакция Е2. Реакция изопропилбромида с этоксид-ионом.

В активированном комплексе в значительной мере образуется двойная связь.

3. а) Как выглядит уравнение скорости образования метилизопропилового эфира из метоксид-иона ($CH_3O^{\ominus}$) и изопропилбромида? б) Какой вид имеет уравнение скорости образования пропена из тех же реагентов? Как влияет увеличение в 2 раза концентрации метоксид-иона на скорости этих конкурентных реакций? Объясните.

Прежде чем продолжить детальное обсуждение реакций β-элиминирования, протекающего по механизму Е2, проанализируем общую схему этого процесса. Хотя донор электронной пары (основание) может быть нейтральным (например, вода) или отрицательно заряженным (например, гидроксид-ион), а уходящая группа может отщепляться в виде аниона (например, хлорид-ион) или нейтрального соединения (например, вода), в представленной ниже схеме приведена только одна возможная комбинация (отрицательно заряженное основание и анионная уходящая группа):

$$B:^{\ominus}\ \ H-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-L \rightarrow \left[B\cdots H\cdots \overset{|}{\underset{|}{C}}\cdots\overset{|}{\underset{|}{C}}\cdots L\right]^{\ominus} \rightarrow B-H + \;\rangle C=C\langle\; + L:^{\ominus}$$

основание субстрат активированный комплекс алкен

Скорость этого процесса выражается уравнением

$$v = k'\,[B^{\ominus}]\,[H{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}L],$$

где v — скорость реакции, а k — константа скорости для данного сочетания основания и субстрата.

ИЗОТОПНЫЙ ЭФФЕКТ. Химические реакции данного элемента зависят от его электронной конфигурации. Поскольку изотопы данного элемента имеют ту же самую электронную конфигурацию, то вполне естественно предположить, что изотопы будут иметь идентичные химические свойства. *Такая экстраполяция от идентичности электронной структуры к идентичности химической реакционноспособности неверна!*

При обсуждении *химической реакционной способности* мы должны иметь в виду как *природу* реакции, так и *скорость*, с которой она осуществляется. Хотя изотопы вступают

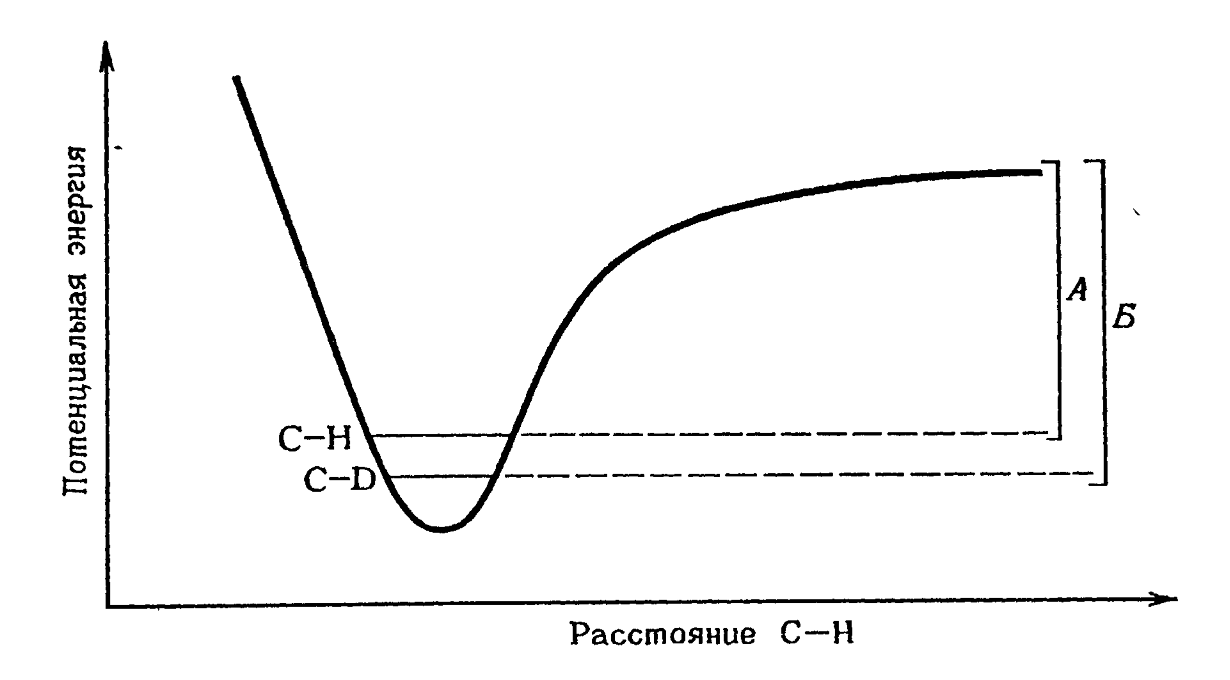


Рис. 6-2. Изотопный эффект и энергия диссоциации связи.

Хотя процесс диссоциации связи как C—H, так и C—D описывается одним и тем же энергетическим профилем, колебания связи C—D осуществляются с более низкой частотой; таким образом, энергия диссоциации связи C—D больше, чем связи C—H. По тем же соображениям связь D—D стабильнее связи H—H на 2 ккал/моль. *А* — энергия диссоциации связи C—H; *Б* — энергия диссоциации связи C—D.

в одни и те же химические реакции, скорости их обычно различны. Подробное объяснение этого факта не входит в нашу задачу; однако это различие частично обязано меньшей энергии (большей стабильности) связи, образованной данным элементом с более тяжелым из двух изотопов другого элемента. Например, связь C—D стабильнее, чем связь C—H.

В реакциях с участием изотопов различия в прочности связей сохраняются и в переходных состояниях. Однако при линейном симметричном переносе протона от одного атома к другому (ситуация в реакциях E2 приближается к таковой для переноса протона от C_β к основанию) различия в связывании в активированном комплексе незначительны. Таким образом, при рассмотрении влияния изотопного замещения на скорость E2-реакции необходимо учитывать различия в прочности связи только в основном состоянии. Поскольку понижение энергии основного состояния без значительного изменения энергии переходного состояния должно повышать энергию активации, то можно предвидеть, что связи с протием будут разрываться быстрее, чем соответствующие связи с дейтерием (рис. 6-2):

основание ··· H ··· C	**активированные комплексы при H- и**
основание ··· D ··· C	**D-переносе в реакциях E2**

Это явление, называемое **кинетическим изотопным эффектом**, может быть использовано для доказательства того, что в активированном комплексе E2-реакции связь C—H разорвана. Было показано, что E2-элиминирование изопропилбромида протекает в 0,15 раза быстрее, чем его гексадейтерированного аналога. Уменьшение скорости реакции в случае дейтерированного соединения связано только с разрывом связи C—D в активи-

рованном комплексе.

$$C_2H_5\overset{\delta\ominus}{O}\cdots D\cdots \underset{D}{\overset{D}{C}}\cdots\underset{H}{\overset{CD_3}{C}}-\overset{\delta\ominus}{Br}$$

1,1,1,3,3,3-гексадейтероизопропилбромид проявляет кинетический изотопный эффект

Хотя изотопы и очень полезны при изучении механизмов реакций, изотопное замещение не всегда приводит к *видимому* изотопному эффекту. Это происходит потому, что наибольший эффект достигается в случае, когда замена изотопов приводит к большому различию в процентном соотношении атомных масс. Совершенно ясно, что замена ^1H на ^3H должна повлечь за собой наибольший изотопный эффект, поскольку при этом достигается максимально возможная разница в процентном соотношении атомных масс. Из-за трудностей и дороговизны работы с тритием химики-органики обычно удовлетворяются 100%-ным изменением массы, которое имеет место при замене ^1H на ^2H.

СТЕРЕОЭЛЕКТРОННЫЕ ОГРАНИЧЕНИЯ РЕАКЦИИ Е2. *Связи, разрывающиеся в активированном комплексе реакций Е2, должны быть в транс-положении по отношению друг к другу.* Это есть стереохимическое требование к процессам, протекающим по механизмам Е2. Но почему существует такое стереохимическое требование (или «ограничение»)? Оно существует потому, что *транс*-геометрия позволяет электронной паре, возникающей на одном из атомов углерода (C_β), атаковать обратную сторону связывающей молекулярной орбитали связи C_α с уходящей группой. Другими словами, такая геометрия удовлетворяет определенным электронным требованиям процесса. Эта комбинация условий называется **стереоэлектронным требованием** или **стереоэлектронным ограничением.**

Копланарность двух связей субстрата, которые разрываются в активированном комплексе, обеспечивает максимум π-перекрывания образующихся *p*-орбиталей, т. е. процесс формирования π-связи. Это новое обстоятельство, касающееся реакций Е2, проиллюстрировано ниже на примере изопропилбромида в качестве субстрата с помощью как клиновидных формул, так и проекций Ньюмена:

$+C_2H_5OH + Br^\ominus$

π-связь (вид сбоку)

π-связь (вид с конца молекулы)

анти-элиминирование HBr от изопропилбромида | активированный комплекс | пропен

Стереоспецифическая реакция — *это такая реакция, в результате которой из данного стереоизомерного соединения получается в качестве продукта только один стереоизомер.* Например, в S_N2-реакции (2R,3S)-2-хлор-3-метилпентана с бромид-ионом получается только (2S,3S)-2-бром-3-метилпентан, а не изомерный (2R,3S)-2-бром-3-метилпентан. Таким образом, это замеще-

ние является стереоспецифической реакцией.

(2R,3S)-2-хлор-3-метилпентан $\xrightarrow[-Cl^{\ominus}]{Br^{\ominus}}$ (2S,3S)-2-бром-3-метилпентан — **образующийся продукт реакции S_N2**

(2R,3S)-2-хлор-3-метилпентан $\not\longrightarrow$ (2R,3S)-2-бром-3-метилпентан — **продукт S_N2-реакции не образуется**

Доказательством существования стереоэлектронных ограничений в реакциях E2 является их стереоспецифичность. Например, (1R,2R)-1-бром-1,2-дифенилпропан в условиях реакции E2 отщепляет HBr с образованием только одного алкена — *цис*-1,2-дифенилпропена; *транс*-изомер не образуется.

1-бром-1,2-дифенилпропан: *анти*-копланарно $\xrightarrow[-HBr]{\text{основание}}$ *цис*-1,2-дифенилпропен — **образующийся продукт реакции**

син-копланарно $\not\longrightarrow$ (основание, −HBr) *транс*-1,2-дифенилпропен — **не образуется**

Хотя номенклатура алкенов обсуждается в гл. 8, сейчас нам необходимо знать следующее: если две идентичные группы расположены по одну сторону от плоскости π-связи, то говорят, что они находятся в *цис*-положении по отношению друг к другу. Если две идентичные группы находятся по разные стороны от плоскости π-связи, то говорят об их *транс*-положении относительно друг друга (эти приставки использованы в приведенном выше примере). Иногда реакции E2 называют реакциями *транс*-элиминирования. Однако это название относится к взаимному расположению элиминирующих групп (приставки *транс* и *анти* часто используются в одинаковых значениях при обсуждении конформаций вокруг простой связи), а *не* к геометрии образующегося алкена.

---

4. В реакции (±)-2,3-дибромбутана с этоксид-ионом получается *транс*-2-бром-2-бутен, в то время как в тех же условиях *мезо*-2,3-дибромбутан дает соответствующий *цис*-изомер. С помощью трехмерных изображений определите, будут ли эти реакции *транс*-элиминированием.

$(H_3C)(Br)C{=}C(CH_3)(H)$ — *цис*; $(Br)(H_3C)C{=}C(CH_3)(H)$ — *транс*; 2-бром-2-бутен

Задача. ε (эпсилон)-E2-элиминирование может в принципе конкурировать с β-E2-элиминированием. Эти конкурирующие реакции изображены ниже. Поскольку атомы водорода, находящиеся в β- и ε-положениях по отношению к уходящей группе (Br), обладают одинаковой кислотностью, объясните причину, по которой ε-элиминирование

с образованием пятичленного цикла протекает гораздо медленнее, чем β-элиминирование.

$$H-\underset{H}{\overset{H}{C_\varepsilon}}-\underset{H}{\overset{H}{C_\delta}}-\underset{H}{\overset{H}{C_\gamma}}-\underset{H}{\overset{H}{C_\beta}}-\underset{H}{\overset{H}{C_\alpha}}-Br \xrightarrow{\beta\text{-элиминирование}} CH_3CH_2CH_2CH{=}CH_2 + HBr$$

$$\xrightarrow{\varepsilon\text{-элиминирование}} \text{циклопентан } (H_2C,\ CH_2,\ H_2C,\ CH_2,\ CH_2) + HBr$$

Решение. Для того чтобы осуществилось ε-элиминирование, молекула должна иметь определенную конформацию; другими словами, должно быть ограничено свободное вращение вокруг ряда углерод-углеродных связей. Это неизбежно влечет за собой повышение энергии активации процесса за счет понижения энтропии (увеличение упорядоченности) системы в активированном комплексе ($\Delta G_{акт} = \Delta H_{акт} - T\Delta S_{акт}$).

B:⊖ → H—CH_2—CH_2—C(H_2)—CH_2—CH_2—Br

успешное ε-элиминирование требует ограничения вращения вокруг четырех связей CH_2—CH_2

Для того чтобы осуществилось β-элиминирование, необходимо ограничить вращение только вокруг одной связи C—C. Следовательно, повышение энергии активации за счет понижения энтропии для β-элиминирования будет меньше, чем для ε-элиминирования.

B:⊖ → H; $CH_3CH_2CH_2$—CH(H)—C(H)(H)—Br

Можете ли вы объединить эту информацию с вашим ответом на задачу 2 и объяснить, почему β-элиминирование является наиболее часто встречающимся типом элиминирования?

НАПРАВЛЕНИЕ ЭЛИМИНИРОВАНИЯ — ПРАВИЛА ЗАЙЦЕВА ГОФМАНА. Когда имеется только один тип β-водородных атомов, как в изопропилбромиде, то направление элиминирования очевидно. Поэтому отщепление HBr от изопропилбромида может дать только один пропен.

$$H-\underset{H}{\overset{H}{C_\beta}}-\underset{Br}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{H}{C_{\beta'}}}-H \xrightarrow[\text{либо от } C_\beta-H\text{, либо от } C_{\beta'}-H]{\text{отщепление } Br^{\ominus} \text{ и } H^{\oplus}} \underset{\text{пропен}}{CH_2{=}CH{-}CH_3}$$

Если же за счет вращения вокруг связей C—C все β-водородные атомы не могут стать одинаково доступными, как, например, в 2-бромбутане, то обычно образующийся алкен является наиболее замещенным, т. е. он содержит наибольшее число алкильных групп, связанных с двойной связью. Это и есть **правило Зайцева**, которое, в частности, применимо к таким реакциям элиминирования, в которых одна из уходящих групп является анионом. Поэтому *большинство реакций дегидрогалогенирования следует правилу Зайцева.*

Правило Зайцева можно проиллюстрировать на примере реакции 2-бромбутана с основанием. В молекуле 2-бромбутана имеются два различных типа β-атомов водорода. При отщеплении атомов водорода, принадлежащих к од-

ному типу, образуется 1-бутен ($C_{\beta'}$—H), в то время как отщепление атома водорода второго типа приводит к 2-бутену (C_β—H).

$$H-\underset{H}{\overset{H}{C_{\beta'}}}-\underset{H}{\overset{Br}{C}}-\underset{H}{\overset{H}{C_\beta}}-CH_3 \xrightarrow[-HBr]{C_2H_5O^\ominus} \begin{cases} \xrightarrow{\text{атака по } C_\beta-H} CH_3-CH=CH-CH_3 \quad \text{2-бутен (81\%)} \\ \xrightarrow{\text{атака по } C_{\beta'}-H} CH_2=CHCH_2CH_3 \quad \text{1-бутен (19\%)} \end{cases}$$

Как можно видеть из приведенного выше уравнения, дегидробромирование 2-бромбутана этоксид-ионом в этаноле дает 81% наиболее замещенного алкена (2-бутен) и только 19% менее замещенного алкена (1-бутен). Эта реакция следует правилу Зайцева, поскольку основной продукт представляет собой наиболее замещенный алкен. Известно, что *увеличение числа алкильных групп при двойной связи увеличивает стабильность этой связи. Поэтому в тех случаях, когда выполняется правило Зайцева, следует ожидать образования наиболее замещенного алкена.*

Взаимодействие 2-бром-2-метилбутана с этоксид-ионом также протекает в соответствии с правилом Зайцева: выход образующегося 2-метил-2-бутена (более замещенный алкен) почти в 2 раза превышает выход 2-метил-1-бутена (менее замещенный алкен):

$$CH_3CH_2-\underset{Br}{\overset{CH_3}{C}}-CH_3 \xrightarrow{C_2H_5O^\ominus} CH_3CH=C(CH_3)_2 + CH_3CH_2C(CH_3)=CH_2$$

2-бром-2-метилбутан; 2-метил-2-бутен (62%) (продукт Зайцева); 2-метил-1-бутен (38%)

При нагревании гидроксидов тетраалкиламмония $R_4N^\oplus OH^\ominus$ образуются третичный амин, алкен и вода. Эта реакция элиминирования была открыта еще в середине прошлого столетия и называется **гофмановским расщеплением***. Она относится к реакциям β-элиминирования и протекает по механизму E2, как это изображено в общем виде на приведенной ниже схеме:

$$R-\underset{R}{\overset{R}{N^\oplus}}-\underset{|}{\overset{|}{C}}-\underset{|}{\overset{|}{C}}-H \quad {}^\ominus OH \xrightarrow{\text{нагревание}} R-\underset{R}{\overset{R}{N}} + \;>C=C<\; + H_2O$$

гидроксид тетраалкиламмония; амин; алкен

Превращение гидроксида тетраэтиламмония в триэтиламин, этилен и воду может служить характерным примером реакции Гофмана:

$$C_2H_5-\underset{C_2H_5}{\overset{C_2H_5}{N^\oplus}}-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{H}{C}}-H \quad {}^\ominus OH \xrightarrow{\text{нагревание}} C_2H_5-\underset{C_2H_5}{\overset{C_2H_5}{N}} + CH_2=CH_2 + H_2O$$

гидроксид тетраэтиламмония; триэтиламин; этилен

Если проводить эту реакцию, используя гидроксид *втор*-бутилтриметиламмония $(CH_3)_3N^\oplus CH(CH_3)CH_2CH_3\ {}^\ominus OH$, то можно получить два разных алкена: 1- и 2-бутены. В действительности основным продуктом является 1-бутен, а не 2-бутен. Поскольку 1-бутен является менее замещенным алкеном, чем 2-бутен, то реакция протекает *в нарушение правила Зайцева.*

* *Hofmann A.W.*, Ann., 78, 253 (1851); 79, 11 (1851).

Общая реакция:

$$\underset{\text{гидроксид } втор\text{-бутилтриметиламмония}}{(CH_3)_3\overset{\oplus}{N}{-}CH(CH_3)CH_2CH_3\ {}^{\ominus}OH} \xrightarrow[-H_2O]{\text{нагревание}}$$

$$\longrightarrow \underset{\text{триметиламин}}{(CH_3)_3N} + \underset{\text{1-бутен (95\%)}}{CH_2{=}CHCH_2CH_3} + \underset{\text{2-бутен (5\%)}}{CH_3CH{=}CHCH_3}$$

Эта реакция представляет собой β-E2-элиминирование. Однако в противоположность тетраэтиламмоний-катиону катион *втор*-бутилтриметиламмония содержит два различных типа β-атомов водорода. Отщепление атома водорода одного типа приводит к 1-бутену, другого — к 2-бутену. На приведенной ниже схеме путь «а» ведет к 1-бутену и этот путь является наиболее важным из двух обсуждаемых путей.

Механизм:

$$(CH_3)_3\overset{\oplus}{N}{-}CH(CH_2{-}H)(CHCH_3{-}H) \ (\text{с } {}^{\ominus}OH) \xrightarrow{E2} \begin{cases} \xrightarrow{\text{путь „а"}} (CH_3)_3N + \underset{\text{1-бутен}}{CH_2{=}CHCH_2CH_3} + H_2O \\ \xrightarrow{\text{путь „б"}} (CH_3)_3N + \underset{\text{2-бутен}}{CH_3CH{=}CHCH_3} + H_2O \end{cases}$$

С развитием органической химии стало известно, что существует ряд реакций элиминирования, которые не подчиняются правилу Зайцева. В память Августа В. фон Гофмана (1818—1892) принято считать, что эти реакции следуют **правилу Гофмана**. *Если в результате реакции в качестве основного продукта образуется наименее замещенный алкен, то говорят, что реакция протекает согласно правилу Гофмана.* Таким образом, мы видим, что существует обратное взаимоотношение между правилами Гофмана и Зайцева. Если реакция протекает согласно одному из этих правил, то при этом нарушается другое.

Что общего между разными реакциями, следующими правилу Гофмана? Следует ожидать, что реакция будет протекать по правилу Гофмана с такими соединениями, в которых уходящая группа положительно заряжена, т. е. она отщепляется в виде нейтральной молекулы. Наиболее часто встречающиеся уходящие группы содержат положительно заряженные азот ($-\overset{\oplus}{N}R_3$) или серу ($-\overset{\oplus}{S}R_2$). Пример реакции, протекающей в соответствии с правилом Гофмана, когда уходящей группой является $-\overset{\oplus}{S}R_2$, приведен ниже:

$$(CH_3)_2CH{-}\underset{\overset{|}{{}^{\oplus}S(CH_3)_2}}{CH}{-}CH_3 \xrightarrow[\text{нагревание}]{{}^{\ominus}OH} (CH_3)_2CHCH{=}CH_2 > (CH_3)_2C{=}CHCH_3 + CH_3{-}S{-}CH_3$$

Причина, по которой положительно заряженные группы отщепляются по правилу Гофмана, а галогены — по правилу Зайцева, достаточно сложна и подробно обсуждаться не будет. Однако она связана с тем обстоятельством, что положительно заряженные уходящие группы значительно больше по размеру, чем галогенид-ионы *. Влияние размера уходящих групп на

* Важным моментом в трактовке правила Гофмана является карбанионный характер переходного состояния, вследствие чего индуктивное влияние алкильных групп будет вести к его дестабилизации. Поэтому выгодно образование незамещенного алкена. — *Прим. ред.*

соотношение реакций элиминирования по Зайцеву и по Гофману можно продемонстрировать и другими способами. Например, увеличение объема основания или размера заместителей при C_α и C_β повышает количество гофмановского продукта, даже если уходящая группа является анионом. Тем не менее приведенные ниже примеры показывают, что для получения значительного количества продукта элиминирования по Гофману необходимы *большие* стерические изменения.

$$CH_3{-}CH_2{-}\underset{Br}{\overset{H}{C}}{-}CH_3 \begin{cases} \xrightarrow[C_2H_5OH]{C_2H_5O^\ominus} CH_3CH_2{-}CH{=}CH_2 \quad (19\%) \\ \xrightarrow[(CH_3)_3COH]{(CH_3)_3CO^\ominus} CH_3CH_2{-}CH{=}CH_2 \quad (53\%) \end{cases}$$

влияние изменения размера основания

$$CH_3{-}\underset{H}{\overset{CH_3}{C_\beta}}{-}\underset{Br}{\overset{CH_3}{C}}{-}CH_3 \xrightarrow[C_2H_5OH]{C_2H_5O^\ominus} CH_3{-}\underset{H}{\overset{CH_3}{C}}{-}\overset{CH_3}{C}{=}CH_2 \quad (21\%)$$

(две метильные группы связаны с C_β)

влияние варьирования заместителей при C_β

$$CH_3{-}\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}{-}\underset{H}{\overset{H}{C_\beta}}{-}\underset{Br}{\overset{CH_3}{C}}{-}CH_3 \xrightarrow[C_2H_5OH]{C_2H_5O^\ominus} CH_3{-}\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}{-}CH_2{-}\overset{CH_3}{C}{=}CH_2 \quad (86\%)$$

(*трет*-бутильная группа связана с C_β)

---

5. В каждом из следующих примеров покажите, следует ли субстрат правилу Зайцева или правилу Гофмана:

а) $CH_3CHBrCH_2CH_3 \rightarrow CH_2{=}CHCH_2CH_3$

б) $CH_3CHBrCH_2CH_3 \rightarrow CH_3CH{=}CHCH_3$

в) $CH_3CH_2CH(CH_3)\overset{\oplus}{S}(CH_3)_2 \rightarrow CH_3CH_2CH{=}CH_2(+CH_3SCH_3)$

г) $CH_3CH_2\overset{\oplus}{N}(CH_3)_2CH_2CH_2CH_3 \rightarrow CH_2{=}CH_2[+CH_3CH_2CH_2N(CH_3)_2]$

д) $CH_3CH_2C(CH_3)_2Br \rightarrow CH_3CH{=}C(CH_3)_2$

6. По-видимому, наиболее часто встречающейся положительно заряженной уходящей группой является $-\overset{\oplus}{O}H_2$. Тем не менее при обсуждении природы уходящих групп, направляющих реакцию по правилу Гофмана, группу $-\overset{\oplus}{O}H_2$ мы не упоминали, и не случайно. Эта группа не должна приводить к реакции E2-элиминирования под действием основания, которая следует правилу Гофмана. Объясните это. (*Указание*: что произойдет, если подействовать основанием на $CH_3CH_2CH_2\overset{\oplus}{O}H_2$?)

Прежде чем перейти к дальнейшему обсуждению, следует убедиться, что мы понимаем различие между «гофмановским расщеплением» и правилом Гофмана. Гофмановское расщепление представляет собой определенный тип реакции, а именно превращение гидроксида тетразамещенного аммония в амин, алкен и воду. Правило Гофмана — это правило, которое предсказывает, что при реакции элиминирования соединений, в которых отщепляющаяся группа положительно заряжена, преимущественно образуется наименее замещенный алкен.

КАКОЙ ИЗ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ИЗОМЕРОВ ОБРАЗУЕТСЯ? *Если в реакциях E2 могут образоваться как цис-, так и транс-алкены, то какой из*

них будет преобладать? Чтобы ответить на этот вопрос, мы должны определить, при образовании какого изомера — *цис* или *транс* — требуется меньшая энергия активации. *Реакция с меньшей энергией активации* ($E_{акт}$) *будет протекать быстрее и, следовательно, давать большее количество продукта.* В активированном комплексе идеальной реакции E2 имеются две уходящие группы (например, H и Cl при дегидрохлорировании), которые находятся на пути к отщеплению, а связь между атомами углерода, образующими π-связь, близка к двойной связи. Следовательно, можно считать, что геометрия активированного комплекса напоминает геометрию алкена, у которого неотщепляющиеся группы (Z^1 — Z^4, см. ниже) почти копланарны (вернитесь к формулам на стр. 221).

$B^{\delta-}$ ⋮ H ⋮ Z^1, Z^2 >C⋯C< Z^3, Z^4 ⋮ $X_{\delta-}$ или (проекция Ньюмена: $B^{\delta-}$, H, Z^4, Z^3, Z^2, Z^1, $X_{\delta-}$)

активированный комплекс E2-реакции обладает геометрией, сходной с геометрией получающегося алкена

Алкены, имеющие бóльшие заместители по одну сторону от двойной связи, обычно менее устойчивы, чем те, у которых указанные заместители находятся по разные стороны от двойной связи (например, *цис*-2-бутен менее устойчив, чем *транс*-2-бутен). Наличие дополнительной энергии в *цис*-изомере связано со стерическим отталкиванием (напряжение Ван-дер-Ваальса), имеющим место между двумя заслоненными заместителями.

$\mathrm{(H)(R)C{=}C(R)(H)}$ > $\mathrm{(H)(R)C{=}C(H)(R)}$ порядок стабильности

транс-алкен *цис*-алкен

Рассматривая с этой точки зрения структуру переходных состояний, ведущих к образованию изомерных алкенов, можно заключить, что «*цис*-переходное состояние» будет обладать большей энергией, чем «*транс*-переходное состояние», и реакция образования *цис*-изомера должна иметь большую $E_{акт}$. Иллюстрацией этого является E2-дегидробромирование 2-бромпентана, в результате которого образуется большее количество алкена с неконцевой двойной связью. Только 25% этого продукта Зайцева является *цис*-изомером; основное же количество представляет собой *транс*-алкен.

$$CH_3CH_2CH_2{-}CHBr{-}CH_3 \xrightarrow[E2]{-HBr} CH_3CH_2CH{=}CHCH_3 + CH_3CH_2CH_2CH{=}CH_2$$

2-бромпентан — продукт Зайцева (2-пентен) — продукт Гофмана (1-пентен)

(Br, H, C_2H_5, H, CH_3, H) $\xrightarrow{-HBr}$ (H, H, C_2H_5, CH_3) *цис*-2-пентен — 18% олефина

⇅

(Br, H_5C_2, H, H, CH_3, H) $\xrightarrow{-HBr}$ (H_5C_2, H, H, CH_3) *транс*-2-пентен — 51% олефина

7. Реакция 2,3-дибромбутана с иодид-ионом приводит к 2-бутену $CH_3CH{=}CHCH_3$. Сравните поведение *мезо-* и D,L-2,3-дибромбутана при взаимодействии с иодид-ионом в условиях E2-процесса.

$$CH_3CHBrCHBrCH_3 + I^{\ominus} \rightarrow CH_3CH{=}CHCH_3 + IBr + Br^{\ominus}$$

8. Предложите комбинацию субстрат — основание, которая в результате E2-реакции может привести к следующим продуктам:

а) $CH_2{=}CH_2$
б) $CH_3CH{=}CH_2$
в) $(CH_3)_2C{=}CH_2$
г) $CH_3CH{=}CHCH_2CH_3$
д) $CH_3CH{=}CHCH_3$
е) $(CH_3)_2CH{-}C(CH_3){=}CH_2$
ж) $CH_2{=}CH{-}CH_2CH_2CH_3$

9. Обработка 2-бром-2-метилбутана *трет*-бутилатом калия $[K^{\oplus}(CH_3)_3CO^{\ominus}]$, растворенным в *трет*-бутиловом спирте, приводит к смеси, состоящей из 69% 2-метил-1-бутена и 31% 2-метил-2-бутена. Это соотношение становится обратным при использовании этилата калия, растворенного в этаноле, вместо *трет*-бутилата калия в *трет*-бутиловом спирте. Что вы сможете сказать по поводу влияния замены основания на направление реакций E2?

$$CH_3CH_2{-}C(CH_3)(Br){-}CH_3 \qquad CH_3CH_2{-}C(CH_3){=}CH_2 \qquad CH_3{-}CH{=}C(CH_3){-}CH_3$$

2-бром-2-метилбутан   2-метил-1-бутен   2-метил-2-бутен

Прежде чем переходить к обсуждению β-E1-реакций, мы кратко коснемся еще одного нового термина — *региоспецифичный*. Реакция региоспецифична, если с точки зрения направленности отщепления она приводит к одному из нескольких возможных продуктов. Например, если в результате элиминирования продукт образуется только по правилу Зайцева (а не по правилу Гофмана), то такую реакцию называют региоспецифичной. Если же в результате реакции имеет место только преобладание одного из возможных продуктов над другими, то такая реакция называется *региоселективной*. Большинство реакций элиминирования, рассмотренных в этой главе, являются региоселективными.

6.4. РЕАКЦИИ E1

В предыдущей главе мы узнали, что алкилгалогениды, алкилтозилаты, протонированные спирты и другие производные алканов могут ионизироваться, образуя карбокатионы, которые затем могут соединяться с нуклеофилом, завершая последовательность стадий, известную как реакция S_N1. Выходы в этих реакциях часто не очень высоки, причем основными побочными продуктами являются алкены, которые получаются в результате реакций мономолекулярного элиминирования (E1-реакций). E1-Реакции не только конкурируют с S_N1-реакциями, они имеют одну и ту же лимитирующую стадию — образование карбокатиона. Конкуренция между S_N1- и E1-реакциями иллюстрируется ниже на примере реакции с 2-бромпропаном.

$$CH_3{-}CH(Br){-}CH_3 \xrightarrow[\text{медленная стадия}]{-Br^{\ominus}} CH_3{-}\overset{\oplus}{C}H{-}CH_2{-}H \;(\alpha,\ \beta)$$

$$\xrightarrow{+Nu^{\ominus}} H_3C{-}CH(Nu){-}CH_3 \quad S_N1$$

$$\xrightarrow{-H^{\oplus}} H_3C{-}CH{=}CH_2 \quad E1$$

2-бромпропан

МЕХАНИЗМ. Механизм образования алкена весьма прост и состоит в отщеплении протона от атома углерода (C_β), соседнего с катионным центром (C_α), с одновременным образованием π-связи между C_α- и C_β-атомами.

$$>\overset{\oplus}{C}_\alpha-C_\beta(H)< \xrightarrow{:B^\oplus} >C=C< + BH$$

обобщенный механизм E1

Как можно видеть из приведенной схемы, протон не просто «вырывается» из карбокатиона, а присоединяется к основанию, находящемуся в реакционной смеси, которым часто служит сам растворитель. Тем не менее при написании механизмов E1 мы будем для простоты опускать акцептор протона. Поэтому приведенный выше механизм E1 может быть изображен также следующим образом:

$$>\overset{\oplus}{C}_\alpha-C_\beta(H)< \xrightarrow{-H^\oplus} >C=C<$$

Механизм образования пропена из 2-бромпропана приведен ниже. При описании этого механизма мы вводим еще один важный фактор, характеризующий отщепление протона: свободная *p*-орбиталь положительно заряженного атома углерода и расщепляемая связь С—Н должны находиться в одной плоскости. При таком расположении достигается максимальное взаимодействие между вакантной орбиталью и электронной парой С—Н-связи.

вид сбоку вид с конца молекулы

Если имеется несколько доступных элиминированию β-водородов, то отщепляется тот, в результате отщепления которого образуется более стабильный олефин, т. е. *реакции E1 обычно протекают по правилу Зайцева.*

$$CH_3CH_2-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}H}-CH_3 \xrightarrow[-HBr]{E1} CH_3CH{=}CHCH_3 \gg CH_3CH_2CH{=}CH_2$$

транс>цис

Обычно *транс*-замещенные двойные связи образуются легче, чем *цис*-замещенные двойные связи; это объясняется дополнительным напряжением, возникающим в активированном комплексе, который приводит к *цис*-олефину. На рисунке, приведенном ниже, можно видеть, что обе CH_3-группы в *цис*-активированном комплексе сближены. Это является причиной большей энергии *цис*-активированного комплекса по сравнению с *транс*-активированным комплексом.

$$CH_3CH_2CHBrCH_3 \rightarrow CH_3CH_2\overset{+}{C}HCH_3 \rightarrow CH_3CH{=}CHCH_3$$

транс>цис

$\xrightarrow{-H^{\oplus}}$ *цис* $\xrightarrow{-H^{\oplus}}$ *транс*

цис-активированный комплекс   *транс*-активированный комплекс

E1-Реакция 2-хлор-2,4,4-триметилпентана интересна тем, что в ней образуется в большем количестве *менее* замещенный олефин, хотя ей и соответствует наиболее стабильный активированный комплекс. В этом случае наибольшее стерическое отталкивание имеет место в активированном комплексе, приводящем к *наиболее* замещенному продукту. Это пример стерического эффекта, в результате которого происходит элиминирование по Гофману в реакциях E1.

$$H_3C{-}C(CH_3)_2{-}CH_2{-}C(CH_3)_2{-}Cl \xrightarrow{-Cl^{\ominus}} CH_3{-}C(CH_3)_2{-}CH_2{-}C^{\oplus}(CH_3)_2$$

трет-бутильная группа

$CH_3{-}C(CH_3)_2{-}CH_2{-}C(=CH_2){-}CH_3$ *А* (81%) $CH_3{-}C(CH_3)_2{-}CH{=}C(CH_3)_2$ *Б* (19%)

трет-C_4H_9 —CH_2 ... CH_3, H, H $\xrightarrow{-H^{\oplus}}$ *А*   **активированный комплекс низкой энергии**

сильное стерическое отталкивание { H_3C, *трет*-C_4H_9 ... CH_3, H $\xrightarrow{-H^{\oplus}}$ *Б*   **активированный комплекс высокой энергии**

Ниже приведены некоторые другие примеры реакций E1.

$$CH_3{-}C(CH_3)_2{-}OH \underset{}{\overset{H^{\oplus}}{\rightleftarrows}} CH_3{-}C(CH_3)_2{-}\overset{\oplus}{O}H_2 \underset{}{\overset{-H_2O}{\rightleftarrows}} CH_3{-}\overset{\oplus}{C}(CH_3)_2 \rightleftarrows (CH_3)_2C{=}CH_2 + H^{\oplus}$$

трет-бутиловый спирт   2-метилпропен (изобутилен)

$$(CH_3)_3CBr \xrightarrow[70^\circ C]{80\%\text{-ный } C_2H_5OH} (CH_3)_3\overset{\oplus}{C} \rightarrow (CH_3)_2C{=}CH_2$$

продукт элиминирования составляет только 35%

$$CH_3CH_2CBr(CH_3)_2 \xrightarrow[35^\circ C]{C_2H_5OH}$$

$$CH_3CH{=}C(CH_3)_2 > CH_3CH_2C(CH_3){=}CH_2$$

2-метил-2-бутен : 2-метил-1-бутен

4 : 1

продукт элиминирования составляет только 34%

$$(CH_3)_3C-\overset{\oplus}{S}(CH_3)_2 \xrightarrow{80\%\text{-ный } C_2H_5OH} (CH_3)_2C{=}CH_2$$ продукт элиминирования составляет только 35%

$$CH_3CH_2-\underset{\overset{|}{\oplus S(CH_3)_2}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-CH_3 \xrightarrow{C_2H_5OH} \underset{87\%}{CH_3CH{=}C(CH_3)_2} + \underset{13\%}{CH_3CH_2C(CH_3){=}CH_2}$$

ПЕРЕГРУППИРОВКИ МОГУТ СОПРОВОЖДАТЬ РЕАКЦИИ Е1. Е1-Реакции, как и конкурирующие с ним реакции S_N1, усложняются перегруппировками. Например, можно ожидать, что катализируемая кислотами дегидратация 3-метил-2-бутанола приведет к двум алкенам — 3-метил-1-бутену и 3-метил-2-бутену. Эти два алкена явились бы результатом отщепления различных протонов (H_β и $H_{\beta'}$), соседних по отношению к атому углерода, связанному с гидроксилом. Это простое рассмотрение показано ниже.

$$CH_3-\underset{H_{\beta'}}{\overset{CH_3}{C}}-\underset{H}{\overset{OH}{C_\alpha}}-\underset{H_\beta}{\overset{H}{C}}-H \xrightarrow[-H_2O]{H^\oplus} CH_3-\underset{H_{\beta'}}{\overset{CH_3}{C}}-\underset{H}{\overset{\oplus}{C}}-\underset{H_\beta}{\overset{H}{C}}-H \rightarrow$$

$$\xrightarrow{-H_\beta^\oplus} CH_3-\underset{H}{\overset{CH_3}{C}}-CH{=}CH_2$$

3-метил-1-бутен

$$\xrightarrow{-H_{\beta'}^\oplus} (H_3C)_2C{=}C(H)CH_3$$

2-метил-2-бутен

Однако, как можно видеть из приведенного ниже уравнения, эта реакция приводит к трем алкенам. Образование одного из них, 2-метил-1-бутена, нельзя объяснить с помощью этой простой картины.

Общая реакция:

$$CH_3-\underset{H}{\overset{CH_3}{C}}-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-CH_3 \xrightarrow[-H_2O]{H^\oplus}$$

3-метил-2-бутанол

$$CH_3-\overset{CH_3}{C}{=}\overset{H}{C}-CH_3 + CH_3-\underset{H}{\overset{CH_3}{C}}-\overset{H}{C}{=}\overset{H}{C}-H + H-\overset{H}{C}{=}\overset{CH_3}{C}-CH_2CH_3$$

2-метил-2-бутен + 3-метил-1-бутен + 2-метил-1-бутен

Поскольку простой механизм Е1 не объясняет появления одного из продуктов, мы должны модифицировать исходную картину. Наиболее простой подход к этому состоит в том, что можно себе представить превращение исходного карбокатиона (3-метил-2-бутил-катиона) в новый катион (2-метил-

2-бутил-катион) путем 1,2-гидридного сдвига:

$$CH_3-\underset{H}{\overset{CH_3}{C}}-\underset{H}{\overset{\oplus}{C}}-CH_3 \xrightarrow{\text{гидридный сдвиг}} CH_3-\underset{\oplus}{\overset{CH_3}{C}}-\underset{H}{\overset{H}{C}}-CH_3$$

3-метил-2-бутил-катион 2-метил-2-бутил-катион

Этот новый катион, отщепляя соответствующий протон, может дать либо 2-метил-2-бутен, либо 2-метил-1-бутен. Механизм показан ниже:

Механизм:

$$CH_3-\underset{H}{\overset{CH_3}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-CH_3 \xrightarrow{H^{\oplus}} CH_3-\underset{H}{\overset{CH_3}{C}}-\underset{^{\oplus}OH_2}{\overset{H}{C}}-CH_3 \xrightarrow{-H_2O} CH_3-\underset{H}{\overset{CH_3}{C}}-\underset{\oplus}{\overset{H}{C}}-CH_3$$

3-метил-2-бутанол

$$CH_3-\underset{H_A}{\overset{CH_3}{C}}-\underset{\oplus}{\overset{H}{C}}-CH_2-H_B \begin{cases} \xrightarrow{-H_A^{\oplus}} (CH_3)_2C{=}CHCH_3 & \text{(2-метил-2-бутен)} \\ \xrightarrow{-H_B^{\oplus}} CH_3-\underset{H}{\overset{CH_3}{C}}-CH{=}CH_2 & \text{(3-метил-1-бутен)} \end{cases}$$

$\downarrow$ H_A-сдвиг и повторное введение метки H_Y

$$H_X-CH_2-\underset{\oplus}{\overset{CH_3}{C}}-\underset{H_Y}{\overset{H}{C}}-CH_3 \begin{cases} \xrightarrow{-H_Y^{\oplus}} (CH_3)_2C{=}CHCH_3 & \text{(2-метил-2-бутен)} \\ \xrightarrow{-H_X^{\oplus}} CH_2{=}C(CH_3)CH_2CH_3 & \text{(2-метил-1-бутен)} \end{cases}$$

---

10. Каждый из перечисленных ниже спиртов может реагировать с кислотой с образованием алкена. 1) Предскажите, какие алкены образуются в этих Е1-реакциях. (Примем, что перегруппировки не имеют места.) Если возможно несколько алкенов, укажите преобладающий. 2) Какой из промежуточных катионов сможет превратиться в более стабильный катион, причем принимаем, что возможен только 1,2-сдвиг?

а) $CH_3CH(OH)CH_3$ г) $(CH_3)_3COH$

б) (—)-$CH_3CH_2CH(OH)CH_3$ д) $CH_3CH_2C(CH_3)_2OH$

в) (±)-$CH_3CH_2CH(OH)CH_3$ е) $CH_3CH(CH_3)C(CH_3)_2OH$

6.5. РЕАКЦИИ E1cb

Третий механизм β-элиминирования состоит из быстрой стадии отщепления протона под действием основания с образованием стабилизированного карбаниона и лимитирующей стадии — превращения карбаниона в алкен. Этот процесс, поскольку он осуществляется через сопряженное основание исходного соединения, обозначают E1cb. Реакции E1cb конкурируют с реакциями E2. Однако главным образом вследствие обычной нестабильности карбанио-

нов, E1cb-реакции встречаются гораздо реже, чем E2-процессы. Действительно, этому механизму следует только очень малый процент реакций элиминирования любого типа.

$$\text{—}\overset{\text{H}}{\underset{|}{\overset{|}{\text{C}}}}\text{—}\underset{|}{\overset{|}{\text{C}}}\text{—X} \underset{}{\overset{\text{B}^{\ominus}}{\rightleftharpoons}} \text{—}\overset{\ominus}{\underset{|}{\ddot{\text{C}}}}\text{—}\underset{|}{\overset{|}{\text{C}}}\text{—X} \xrightarrow[\text{медленно}]{-\text{X}^{\ominus}} \text{>C=C<} \quad \beta\text{-E1cb-элиминирование}$$

Как и в случае E2, эта реакция имеет первый порядок по основанию и первый порядок по субстрату. Тем не менее она является *мономолекулярной*, поскольку в стадии, лимитирующей скорость реакции, участвует только одна частица.

С помощью дейтериевой метки можно отличить E1cb- от E2-механизма. Если реакцию E2 проводить не до конца в растворителе, который может служить источником дейтерия, то выделенное непрореагировавшее исходное соединение не будет содержать дейтерия. Этого следует ожидать, потому что, согласно нашему описанию E2-процесса, не существует путей, по которым дейтерий смог бы включиться в исходное соединение.

E2-схема:

$$\text{—}\overset{\text{H}}{\underset{|}{\overset{|}{\text{C}}}}\text{—}\underset{|}{\overset{|}{\text{C}}}\text{—X} \xrightarrow[\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}]{\text{KOD}} \text{—}\overset{\text{D}}{\underset{|}{\overset{|}{\text{C}}}}\text{—}\underset{|}{\overset{|}{\text{C}}}\text{—X} \quad \text{такое взаимодействие } \textit{не} \text{ происходит}$$

С другой стороны, если реакция протекает с промежуточным образованием карбаниона, то дейтерий включается в исходное соединение. Именно такое внедрение дейтерия должно происходить в реакциях, которые предположительно являются E1cв.

E1cb-схема:

$$\text{—}\overset{\text{H}}{\underset{|}{\overset{|}{\text{C}}}}\text{—}\underset{|}{\overset{|}{\text{C}}}\text{—X} \xrightarrow[\text{D}_2\text{O}]{\text{OD}^{\ominus}} \text{—}\overset{\ominus}{\underset{|}{\ddot{\text{C}}}}\text{—}\underset{|}{\overset{|}{\text{C}}}\text{—X} \xrightarrow{\text{D}_2\text{O}} \text{—}\overset{\text{D}}{\underset{|}{\overset{|}{\text{C}}}}\text{—}\underset{|}{\overset{|}{\text{C}}}\text{—X} + \text{OD}^{\ominus} \quad \text{это взаимодействие осуществляется}$$

Реакция 1,1-дихлор-1-дейтеро-2,2,2-трифторэтана является примером β-элиминирования, протекающего E1cb-механизму. Она показывает также, каким образом можно обнаружить карбанион, исходя из дейтерированного субстрата и используя $OH^{\ominus}/HOH$, а не $OD^{\ominus}/DOD$.

$$DCCl_2\text{—}CF_3 \xrightarrow[D_2O]{OD^{\ominus}} Cl\text{—}\overset{\ominus}{\underset{\underset{Cl}{|}}{\ddot{C}}}\text{—}CF_2\text{—}F \rightarrow Cl_2C{=}CF_2$$

1,1-дихлор-1-дейтеро-2,2,2-трифторэтан

$$\downarrow OH^{\ominus}/H_2O$$

$$Cl_2\overset{\ominus}{\ddot{C}}\text{—}CF_3 \xrightarrow[\text{быстро}]{H_2O} Cl_2CH\text{—}CF_3$$

Считается, что реакция хлороформа с основанием с образованием дихлоркарбена является α-элиминированием, протекающим по E1cb-механизму:

$$\text{H—}\overset{\text{Cl}}{\underset{\underset{\text{Cl}}{|}}{\overset{|}{\text{C}}}}\text{—Cl} \overset{\text{OH}^{\ominus}}{\rightleftharpoons} \text{Cl—}\overset{\ominus}{\underset{\underset{\text{Cl}}{|}}{\ddot{\text{C}}}}\text{—Cl} \xrightarrow[\text{медленно}]{-\text{Cl}^{\ominus}} \text{Cl—}\ddot{\text{C}}\text{—Cl} \rightarrow \text{полимер}$$

хлороформ; трихлорметил-анион; дихлоркарбен

СПЕКТР МЕХАНИЗМОВ РЕАКЦИЙ ЭЛИМИНИРОВАНИЯ: E1, E2, E1cb. Отщепление HX по E2-механизму является согласованным процессом, т. е. образование двух новых связей и разрыв двух старых связей происходят одновременно. Можно представить, что «степень согласованности» изменяется от одного крайнего состояния, при котором связь C—H разорвана, а связь C—X цела, до другого крайнего состояния, при котором разорвана связь

Рис. 6-3. Спектр процессов элиминирования.

C—X, а связь C—H цела. Представленные на рис. 6-3 эти крайние положения являются не чем иным, как механизмами E1cb и E1 соответственно. Таким образом, хотя полезно рассматривать реакции E2, E1 и E1cb по отдельности, ясно, что все они связаны, а основное различие между ними определяется временем, разделяющим процессы образования и разрыва связей.

---

11. α-Оксигалогениды являются нестойкими соединениями. В основных растворах они разлагаются с образованием соединений, содержащих углерод-кислородную двойную связь. Предложите механизм этой реакции.

$$>C\begin{matrix}OH\\X\end{matrix} \xrightarrow{\text{основание}} >C{=}O$$

6.6. РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ И ЭЛИМИНИРОВАНИЯ — НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ

Из-за огромного числа сочетаний субстратов, нуклеофилов, растворителей и температур реакций, из-за пробелов в нашем понимании механизмов невозможно всегда точно предсказать, что может получиться в результате атаки нуклеофила-основания, направленной на алкильную группировку, связанную с потенциальной уходящей группой. Правила, которые изложены ниже, являются обобщениями и поэтому имеют исключения; тем не менее с их помощью можно достаточно уверенно предсказывать поведение различных реагирующих систем.

Хотя бо́льшая часть нашего обсуждения касалась дегидрогалогенирования, приводимые закономерности применимы и для других типов элиминирования и могут быть полезными для понимания реакций, рассматриваемых в этой книге.

1. **Сильные основания** (например, $—\overset{\ominus}{N}H_2$) **способствуют элиминированию в большей степени, чем замещению,** причем предпочтительным оказывается элиминирование по E2 (и E1cb)-механизму по сравнению с E1.

2. Несмотря на то что относительная активность уходящих групп в реакциях S_N и E практически не различается, отщепление определенных групп

протекает предпочтительно по механизму E1, а не E2. Следует отметить, что наилучшие отщепляющиеся группы —$\overset{\oplus}{O}H_2$ и —$N_2^{\oplus}$ попадают в эту категорию. **Во многих реакциях отщепления используют в качестве анионной уходящей группы $RSO_3^{\ominus}$, которая одинаково хорошо функционирует как в реакциях E2, так и E1. Однако в этом случае легче протекают реакции S_N-типа, чем реакции E-типа.** Фторид-ион является исключительно хорошей уходящей группой для E1cb-реакций. (Дегидрофторирование основаниями типа метоксид-иона $CH_3O^{\ominus}$ дает необычно большое количество продукта, образующегося согласно правилу Гофмана.)

3. **В более полярных растворителях предпочтительно протекают реакции S_N2-типа по сравнению с E2-реакциями. Так, в E2-реакциях используется спиртовой раствор KOH, а в S_N2-реакциях — водный раствор KOH.**

4. **Карбокатионы неизменно дают большее количество продукта замещения, чем элиминирования ($S_N1 > E1$)**, и это соотношение нельзя изменить путем замены растворителя.

5. **Замещение при C_α способствует реакции E2 в большей степени, чем S_N2**, и облегчает реакцию E1, но не настолько, чтобы S_N1 оказалась второстепенным направлением по сравнению с E1. **Замещение при C_β способствует элиминированию.** Электроноакцепторные группы (например, Br и CN) в β-положении повышают кислотность водорода, связанного с C_β, и способствуют протеканию реакций E2 (E1cb)-типа.

6. **Повышение температуры всегда увеличивает степень элиминирования за счет замещения.**

7. **Для получения алкенов обычно используют E2-реакции, так как отщепление по механизму E1 сопровождается побочными реакциями изомеризации.**

В табл. 6-1 представлен несколько другой, но, вероятно, более полезный для некоторых читателей способ выражения ряда рассмотренных закономерностей.

Таблица 6-1

Сравнение условий протекания реакций S_N и E

Субстрат	Уходящая группа	Нуклеофил	Основная реакция
RCH_2-L	$X^{\ominus}$, $OSO_2R^{\ominus}$	$OH^{\ominus}$, $OR^{\ominus}$, $CN^{\ominus}$, NH_3	S_N2
(R = алкил)	$X^{\ominus}$, $OSO_2R^{\ominus}$	HO—H, RO—H	[а]
	$-OH_2^{\oplus}$ [б]	$X^{\ominus}$	S_N2
	$-NR_3^{\oplus}$	$OH^{\ominus}$, $OR^{\ominus}$, $CN^{\ominus}$, NH_3	E2
R_2CH-L	$X^{\ominus}$, $OSO_2R^{\ominus}$	$OH^{\ominus}$, $OR^{\ominus}$, $CN^{\ominus}$, NH_3	$S_N2 > E2$ [в]
(R = алкил)	$X^{\ominus}$, $OSO_2R^{\ominus}$	HO—H, RO—H	$S_N1 > S_N2$
	$-OH_2^{\oplus}$	$X^{\ominus}$	$S_N1 > S_N2$
	$-NR_3^{\oplus}$	$OH^{\ominus}$, $OR^{\ominus}$, $CN^{\ominus}$, NH_3	E2
R_3C-L	$X^{\ominus}$, $OSO_2R^{\ominus}$	$OH^{\ominus}$, $OR^{\ominus}$, $CN^{\ominus}$, NH_3	E2
(R = алкил)	$X^{\ominus}$, $OSO_2R^{\ominus}$	HO—H, RO—H	S_N1
	$-OH_2^{\oplus}$	$X^{\ominus}$	S_N1
	$-NR_3^{\oplus}$	$OH^{\ominus}$, $OR^{\ominus}$, $CN^{\ominus}$, NH_3	E2

[а] Реакция с таким сочетанием протекает слишком медленно, чтобы иметь практическое значение.

[б] Так обозначается протонированный спирт.

[в] Повышение температуры способствует протеканию E2-реакции.

6.7. РЕАКТИВЫ ГРИНЬЯРА И ДРУГИЕ МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Две наиболее ценные области применения алкилгалогенидов — это использование их в качестве субстратов в реакциях нуклеофильного замещения и элиминирования. Подробно обсудив эти реакции, кратко познакомимся теперь с использованием алкилгалогенидов для приготовления металлорганических соединений, т. е. соединений, содержащих связь углерод — металл. Наше обсуждение будет касаться только реактивов Гриньяра — соединений типа R—Mg—X, так как они имеют большое значение в органическом синтезе.

Связь в металлорганических соединениях может изменяться от практически ионной (с сильно электроположительными металлами типа калия) до практически ковалентной (с менее активными металлами типа олова и ртути). Как и в случае любых других связей, соотношение между ионным и ковалентным характером связи углерод — металл может быть представлено резонансными структурами. Если основной является резонансная структура, изображенная слева на приведенной ниже схеме, то связь считается ковалентной. Если основной является резонансная структура, изображенная справа, то связь считается ионной.

$$-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\text{металл} \longleftrightarrow -\overset{|}{\underset{|}{C}}:^{\ominus}\ \text{металл}^{\oplus}$$ **резонанс связи углерод—металл**

Соединения с сильно ионным характером связи типа калий—алкил очень реакционноспособны и воспламеняются на воздухе или при контакте с водой. Ртутьорганические соединения R—Hg—R, напротив, стабильны на воздухе, не реагируют с водой, растворимы в большинстве органических растворителей и очень токсичны. Все эти свойства делают ртутьорганические соединения весьма опасными для окружающей среды. Магнийорганические соединения типа RMgX довольно устойчивы и при этом обладают высокой реакционной способностью, что обусловливает их широкое применение в органическом синтезе. Виктор Гриньяр был удостоен Нобелевской премии по химии (1912) за создание и исследование данного класса соединений.

$$-\overset{|}{\underset{|}{C}}-MgX \longleftrightarrow -\overset{|}{\underset{|}{C}}:^{\ominus}\ Mg^{\oplus}-X$$ **реактив Гриньяра**

СИНТЕЗ РЕАКТИВОВ ГРИНЬЯРА. Алкильные реактивы Гриньяра приготовляют путем прикапывания алкилгалогенида к смеси магния и диэтилового эфира. Добавлять галогенид к магнию необходимо очень осторожно: не слишком быстро и не создавая большого избытка. Если галогенид добавлять слишком быстро, реакция может стать неуправляемой и в результате выход понизится.

$$CH_3CH_2CH_2I + Mg \xrightarrow{\text{эфир}} CH_3CH_2CH_2MgI$$

пропилмагнийиодид, реактив Гриньяра

Прибор, используемый для синтеза или проведения реакции с реактивом Гриньяра, должен быть изолирован от влаги воздуха трубкой с осушителем, что предохраняет реактивы от взаимодействия с водой. Использование безводных растворителей и высушенной в печи или прогретой на пламени * посуды также уменьшает возможность случайного взаимодействия реактива Гриньяра с водой. *Но почему необходимо защищать реактив Гриньяра от воды?* Потому, что в реакции с водой, приводящей к образованию угле-

* Это делается всегда перед добавлением эфира и других реагентов.

водорода, проявляется карбанионный характер реактива Гриньяра, поскольку эту реакцию можно рассматривать как взаимодействие сильного основания со слабой кислотой. При этом, конечно, металлорганическое соединение разрушается.

Общая схема реакции:

$$RMgX + HOH \rightarrow RH + MgX(OH)$$ **взаимодействие реактива Гриньяра с водой**

Механизм:

$$H_3\overset{\ominus}{C}: \curvearrowright H - OH \rightarrow H_3C - H + \overset{\ominus}{O}H$$

Для предотвращения окисления реактива Гриньяра часто из реакционной системы азотом вытесняют воздух. Окисленный реактив Гриньяра легко гидролизуется до органических гидропероксидов.

$$CH_3MgCl + O_2 \rightarrow CH_3-O-O-MgCl \xrightarrow{H_2O} CH_3-O-O-OH + MgClOH$$

гидропероксид метила

Если взаимодействие между реактивом Гриньяра и кислородом протекает в условиях, когда реактив Гриньяра взят в избытке, то *конечным* продуктом реакции является спирт. Первоначально образующаяся галогенмагниевая соль гидропероксида (R—O—O—MgX) реагирует со второй молекулой реактива Гриньяра. В результате этой «дополнительной» стадии образуется галогенмагниевая соль спирта, которая при добавлении воды превращается в спирт.

$$R-O-\overset{\ominus}{O}\ \overset{\oplus}{M}gX + RMgX \rightarrow 2R-\overset{\ominus}{O}\ \overset{\oplus}{M}gX$$

галогенмагниевая соль гидропероксида; галогенмагниевая соль спирта

$$RO^{\ominus}\ \overset{\oplus}{M}gX + H_2O \rightarrow R-OH + MgX(OH)$$

спирт

Примером этой реакции может служить превращение 1-бром-2,2,3,3-тетраметилбутана в соответствующий спирт с выходом около 70%:

$$CH_3-C(CH_3)_2-C(CH_3)_2-CH_2Br \xrightarrow[\text{эфир}]{Mg} CH_3-C(CH_3)_2-C(CH_3)_2-CH_2MgBr \rightarrow$$

1-бром-2,2,3,3-тетраметилметан

$$\xrightarrow{O_2} \xrightarrow{H_2O} CH_3-C(CH_3)_2-C(CH_3)_2-CH_2OH$$

Этот тип реакции используется для синтеза тех спиртов, которые нельзя получить более простыми способами. Например, если бы вы попытались получить этот спирт гидролизом исходного бромида, то ваши попытки были бы безуспешными. Если бы вы использовали в качестве нуклеофила $OH^{\ominus}$ для реакции S_N2-замещения, то это привело бы к успеху, поскольку на атоме углерода, находящемся в β-положении к уходящей группе, имеются

три алкильных заместителя. (Этот пример напоминает попытку провести S_N2-реакцию с неопентилбромидом.)

$$\mathrm{HO^{\ominus}} \rightarrow \mathrm{H_2C(Br)}-\mathrm{C}(\mathrm{CH_3})_2\mathrm{C_2H_5}$$

это S_N2-замещение затруднено группой $-C(CH_3)_2C_2H_5$

Попытка использовать S_N1-замещение (сольволиз) также будет безрезультатной, поскольку ионизация должна сопровождаться 1,2-изомеризацией. В действительности имеется возможность для миграции *двух* алкильных групп, так как в обоих случаях должны получаться третичные карбокатионы. Оба возможных направления реакции показаны ниже.

$$\mathrm{C_2H_5-C(CH_3)_2-CH_2-Br} \xrightarrow{-\mathrm{Br}^{\ominus}} \mathrm{C_2H_5-\overset{\oplus}{C}(CH_3)-CH(H)-CH_3}$$

и

$$\mathrm{CH_3-C(CH_3)(C_2H_5)-CH_2-Br} \xrightarrow{-\mathrm{Br}^{\ominus}} \mathrm{CH_3-\overset{\oplus}{C}(CH_3)-CH(H)-C_2H_5}$$

Наличие обоих карбокатионов подтверждается образованием соответствующих спиртов в результате реакции с водой. Однако мы не стремились *ни к одному* из этих продуктов.

$$\mathrm{C_2H_5-\overset{\oplus}{C}(CH_3)-CH_2-CH_3} \xrightarrow[-\mathrm{H}^{\oplus}]{\mathrm{H_2O}} \mathrm{C_2H_5-C(CH_3)(OH)-CH_2-CH_3}$$

$$\mathrm{CH_3-\overset{\oplus}{C}(CH_3)-CH_2-C_2H_5} \xrightarrow[-\mathrm{H}^{\oplus}]{\mathrm{H_2O}} \mathrm{CH_3-C(CH_3)(OH)-CH_2-C_2H_5}$$

Можно себе представить, что перегруппировка сопровождает ионизацию. С подобным представлением мы встречались при обсуждении роли соседней группы (разд. 5.7).

ПРИРОДА РЕАКТИВА ГРИНЬЯРА. Наши знания природы металлорганических соединений, включая и реактивы Гриньяра, неполны. В то время как уже осуществлен рентгеноструктурный анализ монокристаллов реактивов Гриньяра, строение этого соединения в растворе изучено недостаточно. Хотя написание формулы гриньяровского реактива в виде RMgX является общепринятым, он часто реагирует таким образом, как если бы он состоял из алкильного карбаниона и $MgX^{\oplus}$ как противоиона. Невозможность выделения устойчивого реактива Гриньяра, свободного от растворителя, свидетельствует о том, что в растворе это соединение *сильно* сольватировано. Ниже представлена одна из правдоподобных структур эфирата метилмагнийиодида — частиц, существующих в эфирном растворе реактива Гриньяра. По-видимому, для стабилизации магния в реактиве Гриньяра

требуется основание Льюиса типа эфира ($R\ddot{\underset{..}{O}}R$).

$$\begin{array}{c} C_2H_5 \quad C_2H_5 \\ \diagdown \overset{\oplus}{O}: \diagup \\ | \\ H_3C—Mg^{2\ominus}—I \\ | \\ O^{\oplus} \\ \diagup \cdot\cdot \diagdown \\ C_2H_5 \quad C_2H_5 \end{array}$$

эфират метилмагнийиодида

Хотя обычно для получения реактивов Гриньяра в качестве растворителя применяют диэтиловый эфир, в случае соединений, содержащих связь $S_{sp}2$—галоген, предпочитают тетрагидрофуран (ТГФ). Это, возможно, связано с бо́льшей доступностью электронных пар кислорода молекулы ТГФ, в которой алкильные остатки эфира $—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—$ замкнуты в цикл. (Бо́льшая доступность электронных пар кислорода должна облегчать ТГФ стабилизацию магния.)

Кроме ТГФ в качестве растворителя для приготовления реактивов Гриньяра используют диметоксиэтан (ДМЭ):

$CH_3CH_2\ddot{O}CH_2CH_3$ — диэтиловый эфир („эфир")

$(CH_2)_4\ddot{O}$ (цикл) — тетрагидрофуран (ТГФ)

$H_3C\ddot{O}CH_2—CH_2\ddot{O}CH_3$ — диметоксиэтан (ДМЭ)

---

12. Какими преимуществами в качестве растворителя для реактивов Гриньяра может обладать диметоксиэтан по сравнению с диэтиловым эфиром?

РЕАКТИВЫ ГРИНЬЯРА В КАЧЕСТВЕ НУКЛЕОФИЛОВ. Карбанионный характер реактивов Гриньяра делает их сильными основаниями, но лишь посредственными нуклеофилами. В случае когда субстратом является простой алкилгалогенид, эта высокая основность делает реакции E2 конкурентоспособными с реакциями S_N2. К счастью, как E2-, так и S_N2-реакции между алкильными реактивами Гриньяра и алкилгалогенидами протекают достаточно медленно, так что алкильные реагенты Гриньяра можно получать с хорошими выходами из алкилгалогенидов и магния.

$$CH_3MgX + CH_3X \xrightarrow{S_N2} CH_3—CH_3 + MgX_2 \quad \text{медленно при } 25°\,C$$

$$CH_3CH_2MgX + CH_3CH_2X \xrightarrow{E2} CH_3—CH_3 + CH_2{=}CH_2 + MgX_2 \quad \text{медленно при } 25°\,C$$

Только исключительно реакционноспособные алкилгалогениды, такие, как аллилгалогениды, легко реагируют с реактивами Гриньяра по S_N2-механизму:

$$\underset{\text{аллилхлорид}}{CH_2{=}CHCH_2Cl} + CH_3CH_2MgCl \xrightarrow{(C_2H_5)_2O} \underset{\text{1-пентен}}{CH_2{=}CHCH_2CH_2CH_3} + MgCl_2$$

---

13. В результате реакции бензилбромида $C_6H_5CH_2Br$ с магнием получается небольшое количество углеводорода $C_{14}H_{14}$. а) Предложите структуру этого соединения. б) Как оно образуется?

РЕАКТИВЫ ГРИНЬЯРА В КАЧЕСТВЕ ОСНОВАНИЙ — СИНТЕЗ ДЕЙТЕРИРОВАННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ: Реактивы Гриньяра обладают основными свойствами. Реагируя со слабыми кислотами, они дают углеводороды по следующему уравнению:

$$R{-}MgX + HA \rightarrow R{-}H + MgXA$$

Даже вода является достаточно сильной кислотой, чтобы превратить реактив Гриньяра в углеводород.

Общая схема реакции:

$$R{-}MgX + H_2O \rightarrow R{-}H + MgX(OH)$$

Примеры:

$$\underset{\text{1-бромдекан}}{CH_3(CH_2)_8CH_2Br} \xrightarrow[\text{эфир}]{Mg} CH_3(CH_2)_8CH_2MgBr \xrightarrow{H_2O} \underset{\text{декан}}{CH_3(CH_2)_8CH_3} \quad (90\%)$$

$$\underset{\text{1-хлорбутан}}{CH_3CH_2CH_2CH_2Cl} \xrightarrow[\text{эфир}]{Mg} CH_3CH_2CH_2CH_2MgCl \xrightarrow{H_2O} \underset{\text{бутан}}{CH_3CH_2CH_2CH_3} \quad (78\%)$$

«Тяжелая вода» D_2O является сравнительно недорогим источником дейтерия. При взаимодействии реактива Гриньяра с оксидом дейтерия будет получаться дейтерированный углеводород. Дейтерий вступает к тому атому углерода, который был связан с галогеном. Это позволяет ввести дейтерий в определенное место молекулы. Несколько примеров показаны ниже.

$$CH_3MgCl + D_2O \rightarrow CH_3D$$

$$CH_3CH_2CH_2MgBr + D_2O \rightarrow CH_3CH_2CH_2D$$

$$CH_3CH(MgBr)CH_3 + D_2O \rightarrow CH_3CHDCH_3$$

Возвращаясь к гл. 3, мы можем предложить способ превращения углеводорода в его дейтерированный аналог. Для этого углеводород следует сначала галогенировать, а затем полученный алкилгалогенид превратить в реактив Гриньяра. В конечной стадии реактив Гриньяра взаимодействует с тяжелой водой. Иллюстрацией этого является превращение бутана в 2-дейтеробутан:

$$CH_3CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow[h\nu]{Cl_2} CH_3CHClCH_2CH_3 \xrightarrow[\text{эфир}]{Mg}$$

$$\rightarrow CH_3CH(MgCl)CH_2CH_3 \xrightarrow{D_2O} \underset{\text{2-дейтеробутан}}{CH_3CHDCH_2CH_3}$$

---

14. Исходя из недейтерированных алканов, предложите пути синтеза следующих дейтероуглеводородов:

а) CH_3D
б) CH_3CH_2D
в) $(CH_3)_3CD$

НЕКОТОРЫЕ РЕАКТИВЫ ГРИНЬЯРА ОЧЕНЬ НЕУСТОЙЧИВЫ. Если реактивы Гриньяра имеют хорошие уходящие группы в β-положении к атому углерода, связанному с магнием, они становятся неустойчивыми, быстро разлагаясь до алкена и соли магния:

$$L{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}MgBr \quad \textbf{неустойчивый реактив Гриньяра}$$

$$L{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}MgBr \xrightarrow{\text{быстро}} \rangle C{=}C\langle + MgBrL$$

Классическим примером этого служит реакция дегалогенирования вицинального дибромида (вицинальный, *виц* означает соседний), которая приводит к образованию алкена и бромида магния. Ниже приведен механизм этого превращения:

$$\mathrm{Br{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}Br} \xrightarrow[\text{эфир}]{\mathrm{Mg}} \mathrm{{>}C{=}C{<}} + \mathrm{MgBr_2}$$

Механизм:

$$\mathrm{BrMg{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}Br} \leftrightarrow \mathrm{Br\overset{\oplus}{M}g^{\ominus}{:}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}Br} \rightarrow \mathrm{{>}C{=}C{<}} + \mathrm{MgBr_2}$$

---

15. Хотя дегалогенирование с помощью магния изображено как E1cb-процесс, эта реакция имеет тенденцию следовать геометрии, которую можно было бы ожидать для реакции E2-элиминирования. (Основная разница между дегалогенированием, вызываемым магнием, и обычным процессом E2 состоит в том, что первый процесс не стереоспецифичен и дает небольшое количество изомера, образования которого нельзя ожидать, исходя из механизма согласованного *транс*-элиминирования.) Предскажите основные продукты реакций магния с а) (+)-2,3-дибромбутаном, б) (—)-2,3-дибромбутаном и в) *мезо*-2,3-дибромбутаном.

Второй тип неустойчивого реактива Гриньяра представляет собой соединение, молекула которого наряду с группой C—MgBr содержит функциональную группу, способную отдавать протон. Функциональная группа, являющаяся донором протона, действует как кислота на обладающий основными свойствами фрагмент C—MgBr и разрушает реактив Гриньяра. Этот процесс представлен ниже:

$$\mathrm{\overset{A-H}{\overset{|}{\underset{|}{-C}}}{-}(\overset{|}{\underset{|}{C}})_n{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}MgBr} \xrightarrow{\text{быстро}} \mathrm{\overset{A^{\ominus}}{\overset{|}{\underset{|}{-C}}}{-}(\overset{|}{\underset{|}{C}})_n{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}H\ \overset{\oplus}{M}gBr}$$

A—H — кислотная функциональная группа

Процесс «самораспада» делает невозможным получение устойчивых реактивов Гриньяра, содержащих функциональные группы, обладающие кислыми свойствами. *Такие группы*, как $-SH$, $-OH$, $-NH_2$, $-CO_2H$, $-SO_3H$, *нельзя найти в молекулах, содержащих группу C—MgX*. Два приведенных ниже примера показывают, что произошло бы, если бы была предпринята попытка получить реактив Гриньяра, содержащий эти группы:

$$\underset{\text{(неустойчив)}}{\mathrm{HS{-}CH_2CH_2MgBr}} \rightarrow \mathrm{Br\overset{\oplus}{M}g\ \overset{\ominus}{S}{-}CH_2CH_2H}$$

$$\underset{\text{(неустойчив)}}{\mathrm{H_2N{-}CH_2{-}CH{<}^{CH_2MgCl}_{CH_2CH_3}}} \rightarrow \mathrm{Cl\overset{\oplus}{M}g\ H\overset{\ominus}{N}{-}CH_2{-}CH{<}^{CH_2{-}H}_{CH_2CH_3}}$$

Мы можем сделать следующее обобщение: *любой органический галогенид, который содержит функциональную группу, способную реагировать с реактивом Гриньяра, не может быть превращен в устойчивый реактив Гриньяра.*

РЕАКТИВЫ ГРИНЬЯРА КАК ИСХОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ДРУГИХ МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. Реактивы Гриньяра взаимодействуют с некоторыми солями металлов с образованием новых металлорганических соединений. Поскольку реактивы Гриньяра легкодоступны, эта реакция представляет собой удобный путь получения определенных металлорганических соединений. Одной из наибо-

лее изученных реакций этого типа является взаимодействие реактива Гриньяра с хлоридом ртути (II) с образованием диалкилртути. Реакция образования ди-*н*-пропилртути показана ниже:

$$2CH_3CH_2CH_2MgCl + HgCl_2 \xrightarrow{\text{эфир}} CH_3CH_2CH_2{-}Hg{-}CH_2CH_2CH_3 + 2MgCl_2$$

ди-*н*-пропилртуть

Другим примером подобного типа является получение диалкилкадмия при взаимодействии реактива Гриньяра с хлоридом кадмия:

$$2CH_3CH_2MgCl + CdCl_2 \xrightarrow{\text{эфир}} CH_3CH_2{-}Cd{-}CH_2CH_3 + 2MgCl_2$$

диэтилкадмий

Когда следует ожидать протекания таких реакций «обмена»? Вообще если хлорид магния представляет собой соль, в которой ионный характер связи выражен сильнее, чем в другом галогениде металла (например, $HgCl_2$ или $CdCl_2$), то реактив Гриньяра будет реагировать с образованием нового металлорганического соединения и хлорида магния. Другими словами, более электроположительный металл образует соль с более сильным ионным характером. Общее уравнение этого процесса, в котором «другой металл» (M) принят двухвалентным, представлено ниже:

$$2RMgX + MX_2 \rightarrow R{-}M{-}R + 2MgX_2$$ **Mg более электроположителен, чем M**

Некоторые металлы способны к взаимодействию с реактивами Гриньяра: это цинк, олово, кремний, кадмий, медь и ртуть.

---

16. Предложите комбинацию реактива Гриньяра и галогенида металла для образования следующих металлорганических соединений:

а) CH_3HgCH_3 в) $[(CH_3)_2CH]_4Sn$
б) $(CH_3)_4Si$ г) $[(CH_3)_3CCH_2CH_2]_2Cd$

Металлорганические соединения интересуют химиков-органиков по многим причинам. Наиболее важной из них является, пожалуй, возможность использования их в органическом синтезе. В гл. 3, например, мы видим, что диалкилкупраты можно использовать для получения алканов (разд. 3.8). В этой главе мы начали описывать применение реактивов Гриньяра в различных синтезах. В последующих главах мы еще будем встречаться с различными металлорганическими соединениями, и всегда в связи с синтезом. Однако металлорганические вещества играют важную роль и в обычной жизни. Ниже приведены два примера ценных ртутьорганических соединений, являющихся дезинфицирующими агентами: меркурохром и мертиолат.

меркурохром мертиолат

ЛИТИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ. Алкилгалогениды реагируют с металлическим литием с образованием литийорганических соединений. Эту реакцию, как и синтез реактива Гриньяра, можно проводить в эфире *. В то время как углеводороды, например гексан, являются подходящими растворителями для получения литийорганических соединений, они не годятся для синтеза реактивов Гриньяра.

$$R{-}X + 2Li \xrightarrow[\text{или гексан}]{\text{эфир}} R{-}Li + LiX$$ **синтез литийорганического соединения**

Одним из наиболее часто используемых литийорганических соединений является *н*-бутиллитий $CH_3CH_2CH_2CH_2Li$, обычно получаемый из *н*-бутилбромида и металлического лития:

$$CH_3CH_2CH_2CH_2Br + 2Li \xrightarrow{\text{эфир}} CH_3CH_2CH_2CH_2Li + LiBr$$

Литийалкилы, подобно реактивам Гриньяра, взаимодействуют с водой (и другими кислотами) с образованием соответствующих углеводородов. Поэтому можно сказать, что *литийалкилы являются основаниями.*

Общая схема реакции:

$$R{-}Li + H_2O \rightarrow R{-}H + LiOH$$

Пример:

$$(CH_3)_3C{-}Li + H_2O \xrightarrow{\text{эфир}} (CH_3)_3C{-}H + LiOH \quad (\sim 100\%)$$

Подобно реактивам Гриньяра, литийорганические соединения взаимодействуют с кислородом, в результате чего образуется сложная смесь продуктов. Однако основным продуктом (после обработки разбавленной кислотой) обычно бывает спирт. В нижеприведенном примере окисление литийорганического соединения приводит к спирту с выходом 70%:

$$C_2H_5{-}CH{-}CH{-}Li \;(\text{цикл с } CH_2) \xrightarrow[\text{б) } H_3O^{\oplus}]{\text{а) } O_2} C_2H_5{-}CH{-}CH{-}OH \;(\text{цикл с } CH_2) \quad (70\%)$$

Чтобы предотвратить окисление, *литийорганические соединения, как правило, получают в атмосфере, свободной от кислорода.* Обычно для вытеснения воздуха и создания «инертной» атмосферы используют азот **.

Литийорганические соединения можно использовать для получения металлорганических соединений, содержащих металл с меньшей электроположительностью. В этом отношении они напоминают реактивы Гриньяра. Два примера реакции литийорганических соединений с неорганическими галогенидами показаны ниже:

$$(CH_3)_3C{-}Li + SiCl_4 \rightarrow (CH_3)_3C{-}SiCl_3 + LiCl$$

трет-бутиллитий (1 экв) — тетрахлорсилан — *трет*-бутилтрихлорсилан (75%)

$$2CH_3CH_2Li + ZnCl_2 \rightarrow CH_3CH_2ZnCH_2CH_3 + 2LiCl$$

диэтилцинк

* Литийорганические соединения медленно реагируют с эфиром.

** Литий очень медленно реагирует с азотом. Поэтому иногда требуется гелий или аргон.

К сожалению, этот путь к различным металлорганическим соединениям не всегда оказывается лучшим, поскольку *литийорганические соединения способны реагировать с другими типами металлорганических соединений с образованием так называемых «-атных комплексов»*. Общее уравнение образования таких комплексов показано ниже:

$$RLi + MR_n \rightarrow Li(MR_{n+1}) \quad \text{образование -атного комплекса}$$

Пожалуй, наиболее известным из таких -атных комплексов является *купрат*, образующийся при взаимодействии литийорганического соединения с органическим соединением меди(I):

$$\underset{\text{алкиллитий}}{RLi} + RCu \rightarrow \underset{\text{диалкилкупрат лития}}{Li[CuR_2]}$$

В свою очередь медьорганическое соединение может быть получено при реакции галогенида меди(I) с подходящим литийорганическим соединением:

$$RLi + CuX \rightarrow RCu + LiX$$

Поэтому общее уравнение синтеза диалкилкупрата лития будет следующим:

$$2RLi + CuX \rightarrow Li[CuR_2] + LiX$$

Оно вам знакомо, поскольку мы приводили такой синтез диалкилкупрата в связи с получением углеводородов (разд. 3.8).

---

17. Используя только метан и этан в качестве исходных веществ, содержащих углерод, а также другие необходимые реагенты, предложите пути синтеза следующих веществ:

а) CH_3Cl
б) CH_3CH_2Cl
в) CH_3Li
г) CH_3CH_2Li
д) $Li[(CH_3)_2Cu]$
е) $Li[(C_2H_5)_2Cu]$
ж) $CH_3CH_2CH_3$
з) $CH_3CH_2CH_2CH_3$
и) $CH_3CHClCH_3$
к) $(CH_3)_3CH$
л) CH_3D (не используйте реактив Гриньяра)
м) CH_3CH_2D (не используйте реактив Гриньяра)
н) CH_3OH

6.8. ГАЛОГЕНИДЫ, ПРЕДСТАВЛЯЮЩИЕ ПРАКТИЧЕСКИЙ ИНТЕРЕС

В этом разделе будут описаны те галогенорганические соединения, которые имеют практическую значимость.

Тетрахлорид углерода CCl_4. Тетрахлорид углерода превращается при нагревании на воздухе в ядовитый газ фосген (карбонилхлорид $COCl_2$). По этой причине CCl_4 почти не используют как средство для тушения пожаров, что раньше являлось важным применением этого простейшего *хлоруглерода*.

Хлороформ $CHCl_3$. Одно время он находил применение для наркоза. Теперь для анестезии используют другие вещества, поскольку хлороформ небезопасен. Большие дозы вызывают смерть, и иногда его используют для умерщвления животных или насекомых при биологических исследованиях. После того как было установлено, что хлороформ обладает канцерогенными свойствами (1976), его использование в зубных пастах, средствах от кашля и других лечебных средствах было запрещено.

Хлорофилл. Это вещество зеленого цвета, обнаруживаемое в растениях и не содержащее ни хлора, ни какого-либо другого галогена. Название осно-

вано частично на его цвете (chloros по-гречески означает *светло-зеленый*). Остальная часть слова означает по-гречески лист. «Хлорофилл»— прекрасный пример названия, которое отражает происхождение вещества и одно из его физических свойств, а не химический состав. Хотя мы и говорим «хлорофилл» в единственном числе, под этим названием существует несколько различных веществ. Все они имеют одну и ту же основную структуру. Строение одного из хлорофиллов, хлорофилла *a*, показано ниже:

$$R{=}(CH_3)_2CH(CH_2)_3CH(CH_3)(CH_2)_3CH(CH_3)(CH_2)_3{-}C(CH_3){=}C(H)CH_2$$

ДДТ. 1,1,1-Трихлор-2,2-*бис*-(*п*-хлорфенил)этан. Этот инсектицид способствовал ликвидации одного из самых распространенных заболеваний в мире, малярии, так как служил средством борьбы с комарами *Anopheles*, распространяющими эту болезнь. К сожалению, он токсичен для людей (опасная доза оценена в 500 мг/кг) и оказывает вредное действие на жизненные циклы птиц. Устойчивые к ДДТ насекомые становятся все более распространенными, хотя «сверхнасекомому» еще предстоит появиться.

ДДТ

Линдан и ДДТ представляют класс инсектицидов, известных как «хлорированные углеводороды». Их должно избегать общество, пытающееся сохранить свой мир жизнеспособным, так как эти вещества представляют угрозу для окружающей среды вследствие как их исключительной устойчивости (не разлагаются в биосфере), так и токсичности.

***симм*-Дихлордиэтиловый эфир.** Напоминает по строению горчичный газ. Это соединение используется для окуривания почвы и в качестве фитоцида (уничтожающего растения).

$$Cl{-}CH_2CH_2{-}O{-}CH_2CH_2{-}Cl$$

симм-дихлордиэтиловый эфир

Этилхлорид C_2H_5Cl. Иногда в качестве местных анестетиков применяют вещества, понижающие при распылении температуру кожи за счет испарения. Таким веществом является этилхлорид (т. кип. 13° С).

Линдан $C_6H_6Cl_6$. Только этот изомер 1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексана является сильным инсектицидом. Другие названия: гаммексан и иксахлоран. Он особенно эффективен против хлопкового долгоносика. Структура кольцевых систем рассматривается в следующей главе.)

```
      Cl  H
    H  \ /  Cl
       C—C
 H    /   \    H
   \ C     C /
 Cl /  \   / \ Cl
       C—C
  Cl /   \ Cl
     H    H
```

Метоксихлор. В 15 раз менее токсичен для человека, чем ДДТ. Структура этого инсектицида очень похожа на структуру ДДТ.

```
                          Cl
                          |
          H  H        Cl—C—Cl       H  H
          C—C             |          C—C
 CH3O—C         C—————C—————C          C—OCH3
          C=C             |          C=C
          H  H            H          H  H
```

метоксихлор
[1,1,1-трихлор-2,2-*бис*-(*п*-метоксифенил)этан]

6.9. СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА АЛКИЛГАЛОГЕНИДОВ

Материал этого раздела должен быть прочитан только после того, как вы прочитаете главы, посвященные молекулярной спектроскопии. Однако он приводится здесь для того, чтобы увеличить информативную ценность этой главы. Многие последующие главы также будут заканчиваться спектральными характеристиками.

УЛЬТРАФИОЛЕТОВАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ. Ультрафиолетовая спектроскопия дает малоценную информацию для идентификации органических галогенидов.

ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ. О наличии или отсутствии галогена в органическом соединении трудно судить на основании ИК-спектроскопии. Поглощение связей C—Br и C—I лежит в той области спектра, которая находится за пределами возможностей большинства приборов. В то же время связи C—F и C—Cl поглощают в широких пределах (1350—950 и 850—500 $см^{-1}$) соответственно.

В циклогексановом кольце *экваториальный* заместитель поглощает при более высоких частотах, чем соответствующий *аксиальный*. Таким образом, с помощью ИК-спектроскопии можно различить *экваториальную* ($\sim$800 $см^{-1}$) и *аксиальную* ($\sim$700 $см^{-1}$) связи C—Cl!

ЯМР-СПЕКТРОСКОПИЯ. Наличие фтора можно показать с помощью ЯМР-спектроскопии либо прямым наблюдением за ядром фтора, либо наблюдением за расщеплением сигналов протона под действием ядра фтора. Резонансная спектроскопия фтора в данной книге не обсуждается, хотя можно сослаться на гл. 29. Некоторые типичные константы спин-спинового взаимодействия ядер водорода и фтора приведены в табл. 6-2. Влияние галогенов на химические сдвиги протонов обсуждается в гл. 29.

Таблица 6-2

Характерные константы спин-спинового взаимодействия ядер водорода и фтора

Соединение	$J_{H,F}$, Гц	Соединение	$J_{H,F}$, Гц
$CH_3—CH_2—F$	47	$H(F)C{=}C$ (H и F по одну сторону связи C=C)	~ 20
$CH_3CH_2—F$	25	$H(\ )C{=}C(\ )F$ (H и F по разные стороны связи C=C)	~ 50
F—C—C—H (гош-конформация)	~ 4	$H(F)C{=}C$ (H и F при одном атоме углерода)	~ 80
F—C—C—H (анти-конформация)	~ 20	$H_3C—CH{=}CH—F$	~ 3

ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ

Дегидратация. Обезвоживание. В применении к химической реакции этот термин означает отщепление элементов воды от молекулы спирта ($R—OH$). Если отщепление воды происходит от одной молекулы спирта, то говорят о *внутримолекулярной* дегидратации, которая приводит к алкенам:

$$\underset{|}{\overset{H}{\overset{|}{—C}}}—\underset{|}{\overset{OH}{\overset{|}{C—}}} \xrightarrow{-H_2O} \underset{\text{алкен}}{>C{=}C<} \qquad \textbf{внутримолекулярная дегидратация}$$

Если отщепление воды происходит от двух молекул спирта, то говорят о *межмолекулярной* дегидратации, которая приводит к простым эфирам:

$$2R—OH \xrightarrow{-H_2O} \underset{\text{простой эфир}}{R—O—R} \qquad \textbf{межмолекулярная дегидратация}$$

Дегидрогалогенирование. Отщепление атомов водорода и галогена в реакции элиминирования.

Карбен. Весьма реакционноспособная частица, содержащая атом углерода, имеющий только шесть валентных электронов (четыре электрона участвуют в образовании ковалентной связи и два не связаны). Карбены являются продуктом реакций α-элиминирования. (Карбены будут рассматриваться подробнее в гл. 8.)

Кинетический изотопный эффект. Изменение скорости реакции, вызванное заменой одного изотопа данного элемента на другой.

Правило Гофмана. Элиминирование из четвертичных аммониевых солей (см. приведенный ниже пример) или другого субстрата, имеющего положительно заряженную уходящую группу, приводит к наименее замещенному алкену. Разложение четвертичных аммониевых гидроксидов до алкенов является специфической E2-реакцией и называется *элиминированием по Гофману* (см. ниже). При изучении именно этого типа реакций элиминирования и возникло правило Гофмана. Вообще наименее замещенный алкен, получаемый в реакциях элиминирования, часто называют «продуктом Гофмана».

$$R—CH_2—\underset{\oplus N(CH_3)_3}{\underset{|}{CH}}—CH_3 \xrightarrow[\text{нагревание}]{OH^{\ominus}} R—CH_2—CH{=}CH_2 + N(CH_3)_3 + H_2O \qquad \textbf{элиминирование, следующее правилу Гофмана}$$

Правило Зайцева. Элиминирование из субстрата, в котором уходящая группа отрывается в виде аниона, приводит к наиболее замещенному алкену. Примером этого служит

реакция дегидрогалогенирования. Наиболее замещенный алкен, полученный в результате элиминирования, часто называют «продуктом Зайцева».

$$R{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{C}}H{-}CH_3 \xrightarrow{OH^{\ominus}} R{-}CH{=}CH{-}CH_3 + X^{\ominus} + H_2O$$ **элиминирование, следующее правилу Зайцева**

Реактив Гриньяра. Соединения типа R—Mg—X, чаще всего получаемые при реакции галогенида с металлическим магнием в эфире или аналогичном растворителе. Это весьма реакционноспособное соединение ведет себя так, как если бы оно имело строение карбаниона $R{:}^{\ominus}MgX^{\oplus}$. Нельзя получить устойчивый реактив Гриньяра, если по соседству с карбанионным центром имеется достаточно сильная уходящая группа, поскольку такая ситуация приводит к элиминированию (образованию алкена).

$$Br{-}C(CH_3)_2{-}CH_2{-}OCH_3 \xrightarrow[\text{эфир}]{Mg} BrMg{-}C(CH_3)_2{-}CH_2{-}OCH_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow (CH_3)_2C{=}CH_2 + MgBr(OCH_3)$$ **образование и разложение неустойчивого реактива Гриньяра**

Реакция E1. Реакция элиминирования, в которой промежуточно образующиеся карбокатионы теряют протон. Отрыв протона происходит от углерода, соседнего с катионным центром. Эта реакция конкурирует с S_N1-реакцией и имеет с ней одну и ту же лимитирующую стадию, а именно образование карбокатиона. Ниже показаны две стадии этого несогласованного процесса.

$$H{-}CH_2{-}C(C_6H_5)_2{-}I \xrightarrow{\text{медленно}} H{-}CH_2{-}C^{\oplus}(C_6H_5)_2 \xrightarrow{-H^{\oplus}} H_2C{=}C(C_6H_5)_2$$ **реакция E1**

Реакция E1cb. Элиминирование, в процессе которого происходит отрыв аниона от сравнительно устойчивого карбаниона. Значительно менее распространены, чем E1- и E2-реакции.

$$B{:}^{\ominus} + H{-}CCl_3 \xrightarrow{-BH} {}^{\ominus}{:}CCl_3 \xrightarrow{-Cl^{\ominus}} Cl{-}\ddot{C}{-}Cl$$ **реакция E1cb**

дихлоркарбен

Реакция E2. Элиминирование, в процессе которого происходит одновременный отрыв двух групп, преимущественно от соседних атомов. Этот процесс конкурирует с реакцией S_N2. Вспомните, что с помощью терминов E1, E2 и E1cb описываются механизмы, составляющие непрерывный спектр типов реакций (рис. 6-3). Большинство реакций E2 является реакциями *транс*-элиминирования.

$$I{:}^{\ominus} + Br{-}C(CH_3)_2{-}C(Br)(CH_3)CH_2CH_3 \rightarrow (H_3C)_2C{=}C(CH_3)CH_2CH_3$$ **реакция E2**

Региоселективная реакция. Реакция, которая дает преимущественно *один* из двух или более возможных изомеров *с точки зрения ориентации*. Реакция элиминирования, протекающая в большей степени по правилу Зайцева, чем по правилу Гофмана (или наоборот), является региоселективной. Если реакция идет исключительно в одном направлении, то она называется *региоспецифической*.

Этот термин может быть применен и к другим реакциям. Например, процесс, описанный ниже, является региоселективным. В этой реакции DCl присоединяется в боль-

шей степени в одном направлении, чем в другом. (Эта реакция подробно изучается в гл. 8.)

$$CH_3CH{=}CH_2 + DCl \rightarrow CH_3{-}CHCl{-}CH_2D > CH_3{-}CHD{-}CH_2Cl$$

Стереоспецифическая реакция. Реакция, в которой определенный стереоизомер исходного соединения дает только один стереоизомер продукта. Стереоспецифичной будет также реакция, в которой из двух стереоизомеров исходного соединения образуются два диастереомера продукта реакции. Приведенная ниже реакция является стереоспецифичной, поскольку один стереоизомер дает только D,L-продукт, в то время как другой — только *мезо*-продукт. Если в результате реакции образуется *более* одного диастереомера из одного стереоизомера исходного вещества, то такая реакция не является стереоспецифичной. Однако если в этой смеси преобладает один диастереомер, то такой процесс можно назвать *стереоселективным.*

$$cis\text{-}CH_3CH{=}CHCH_3 \xrightarrow{OsO_4} CH_3CH(OH){-}CH(OH)CH_3 \text{ (мезо)}$$

$$trans\text{-}CH_3CH{=}CHCH_3 \xrightarrow{OsO_4} CH_3CH(OH){-}CH(OH)CH_3 \text{ (D,L)}$$

механизм этого типа стереоспецифических реакций рассматривается в гл. 8

α-Элиминирование. Реакция отщепления, в которой обе уходящие группы до момента отрыва связаны с одним и тем же атомом субстрата. Если обе уходящие группы связаны с атомом углерода, то образующийся продукт представляет собой неустойчивую электронодефицитную углеродную частицу, называемую карбеном. Между обозначением α для атома углерода и его местонахождением в углеродной цепи не существует никакой связи. Следует иметь в виду, что при обозначении типа элиминирования C_α не относится к концевым атомам основной углеродной цепи.

$$CH_3{-}CCl_2{-}CH_2CH_3 \xrightarrow{Mg} CH_3{-}\ddot{C}{-}CH_2CH_3 + MgCl_2$$ α-элиминирование

этилметилкарбен

анти-Элиминирование см. *транс*-Элиминирование.

β-Элиминирование. Реакция отщепления, в которой уходящие группы связаны с вицинальными атомами. Этот тип реакций иногда называют 1,2-элиминированием. Однако в данном случае цифры 1 и 2 не имеют отношения к нумерации атомов углерода основной цепи, принятой IUPAC, а служат лишь для обозначения того, что уходящие группы связаны с соседними атомами углерода.

$$CH_3{-}CH_2{-}CHBr{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow{-HBr} CH_3CH_2{=}CHCH_2CH_3$$ β-элиминирование

***транс*-Элиминирование.** Реакция отщепления, в которой уходящие группы расположены антипараллельно по отношению друг к другу. Эти группы и связанные с ними вицинальные атомы углерода находятся в одной плоскости. (Двугранный угол между обеими уходящими группами составляет 180°.) Это обычная геометрия E2-элиминирования (называемого также *анти*-элиминированием).

A, C, D, X, Y, B, 180°

$$ABXYC{-}CCDB \rightarrow XYC{=}CCD + AB$$

анти-расположение анти-элиминирование

Элиминирование по Гофману. Термическое разложение гидроксидов четвертичного аммония с образованием алкена, третичного амина и воды:

$$R_3N^{+}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-H \; ^{\ominus}OH \longrightarrow R_3N + \rangle C{=}C\langle + H_2O$$

Один из способов получения гидроксидов четвертичного аммония представляет собой двустадийный синтез. На первой стадии амин реагирует с алкилгалогенидом (S_N2) с образованием галогенида четвертичного аммония:

$$R_3N + R-Cl \longrightarrow R_3N^{\oplus}-R \quad Cl^{\ominus}$$

На второй стадии галогенид-анион обменивается на гидроксид-анион при взаимодействии соли с влажным оксидом серебра (Ag_2O):

$$2R_3N^{\oplus}-R\; Cl^{\ominus} + Ag_2O + H_2O \rightarrow 2R_3N^{\oplus}-R\; \overset{\ominus}{O}H + 2AgCl\downarrow$$

ЗАДАЧИ

18. Нарисуйте все оптически активные соединения, отвечающие формуле $C_5H_{11}Cl$. Предскажите основные продукты реакции каждого из них а) со спиртовым раствором KOH, б) с водным раствором KOH и в) с амидом натрия ($NaNH_2$ — сильное основание) в жидком аммиаке.

19. Предскажите основные продукты следующих реакций:

а) $BrCH_2CH_2SCH_3 + Mg$ (*примечание*: $RS^{\ominus}$ — довольно хорошая уходящая группа)
б) $BrCH_2SCH_3 + Mg$
в) $CH_3CH_2OH + NaOH$
г) $(CH_3)_3CCH_2Br +$ KOH/этанол
д) $(CH_3)_3CCH_2Br +$ KOH/вода
е) $(CH_3)_3CCH_2CH_2Br + NaSCH_3$/этанол
ж) $(CH_3)_3C(CH_2)_4Br + NaSCH_3$/этанол
з) $(CH_3)_3C(CH_2)_4Br +$ KOH/этанол
и) $(CH_3)_3C(CH_2)_4Br +$ KOH/вода
к) (R)-2-бромбутан + KOH/этанол
л) (R)-2-бромбутан + $NaNH_2$
м) милеран + CH_3NH_2

20. Укажите, какой алкен предпочтительно образуется в следующих реакциях:

а) $CH_3CH_2CH_2CBr(CH_3)_2 + C_2H_5O^{\ominus}$
б) $CH_3CH_2CH_2C(CH_3)_2N^{\oplus}(CH_3)_3\; OH^{\ominus} +$ нагревание
в) $CH_3CH_2CH(OTs)CH_3 +$ нагревание в уксусной кислоте
г) $(CH_3)_3N^{\oplus}C(CH_3)_2CH_2CH_3\; OH^{\ominus} +$ нагревание
д) $(CH_3)_3CO^{\ominus} + CH_3CH_2CH_2CHBrCH_3$
е) $(CH_3)_3CCH(OH)CH_3 + H^{\oplus}$

21. Предложите схемы приведенных ниже синтезов, используя указанное исходное вещество и любые другие вещества, необходимые для получения данного продукта. Для некоторых синтезов потребуется только одна стадия, в то время как другие можно будет осуществить только в результате нескольких стадий. На этой ранней стадии изучения органической химии вы будете вынуждены использовать реакции, которые придется повторять, или такие реакции, которые с точки зрения практики использовать нецелесообразно; ваш синтетический «словарь» увеличится при изучении последующих глав.

а) метан → монодейтерометан (CH_3D)
б) этан → монодейтероэтан
в) этан → этен (C_2H_4)
г) гексадейтероэтан (C_2D_6) → тетрадейтероэтен (C_2D_4)
д) аллилбромид → $CH_2{=}CH{-}CH_2CH_2{-}CH{=}CH_2$

22. а) Сколько граммов метана выделится в результате реакции 100 г эквимолярной смеси метанола и этанола с избытком метилмагнийиодида? б) Какой объем займет это количество метана при нормальных условиях (НТД) (*Вспомните*: 1 моль газа при НТД занимает объем 22,4 л).

23. Для каждой из приведенных ниже пар соединений укажите, какое из двух веществ даст наибольшее отношение замещения к элиминированию. Объясните свои ответы.

а) $CH_3CH_2CClCH_3CH_2CH_3$ *или* $CH_3(CH_2)_2CBr(CH_3)CH_2CH_3$, нагретые в водном диоксане.

б) $(CH_3)_2CHC(CH_3)_2Cl$ *или* $CH_3CH_2CH_2CCl(CH_3)_2$, нагретые в водном диоксане.

в) $(CH_3)_2CHCH_2Cl$ *или* $(CH_3)_2CHCH_2\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3\ Cl^{\ominus}$, обработанные этилатом натрия в этаноле.

г) $CH_3CH_2CH_2Br$, прореагировавший с 10%-ным KOH в HOH *или* с 10%-ным KOH в CH_3OH.

24. Исходя из алкана, содержащего не более трех атомов углерода, как единственного исходного органического вещества и используя другие необходимые реагенты, предложите схемы синтеза следующих веществ:

а) CH_3Cl
б) CH_3D
в) CH_3CH_2Br
г) $CH_3CH_2CH_2CH_3$
д) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$
е) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$
ж) $CH_3—Zn—CH_3$
з) $CH_2=CH_2$
и) $(CH_3)_2CHCl$
к) $(CH_3)_3CH$
л) $(CH_3)_3CLi$
м) $(CH_3)_3CD$
н) $CH_3CH=CHCH_3$
о) $Li(CH_3CH_2)_2CH$
п) $CH_3CH_2CH_2OH$

25. При взаимодействии 2-бром-2-метилбутана с этанолом при 25°C получаются три различных продукта. Предложите механизм, объясняющий образование каждого из них. (*Примечание*: все три механизма предполагают образование общего промежуточного вещества.)

$$CH_3CH_2C(CH_3)_2Br \xrightarrow[25\ ^{\circ}C]{C_2H_5OH} \underset{66\%}{CH_3CH_2C(CH_3)_2OC_2H_5} + \underset{7\%}{CH_2=C(CH_3)CH_2CH_3} + \underset{27\%}{(CH_3)_2C=CHCH_3}$$

26. Укажите продукты, образование которых следует ожидать в результате следующих реакций элиминирования. Если могут образоваться несколько алкенов, укажите, какой из них будет основным продуктом реакции.

а) $CH_3CH_2CH(CH_3)\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3\ \overset{\ominus}{O}H \xrightarrow{\text{нагревание}}$

б) $CH_3CH_2CH(CH_3)\overset{\oplus}{S}(CH_3)_2\ \overset{\ominus}{O}H \xrightarrow{\text{нагревание}}$

в) $(CH_3)_2CHCH_2\overset{\oplus}{N}(CH_3)_2CH_2CH_3\ \overset{\ominus}{O}H \xrightarrow{\text{нагревание}}$

г) $(CH_3)_2CHCH_2\overset{\oplus}{N}(CH_3)_2CH_2CH_2CH_3\ \overset{\ominus}{O}H \xrightarrow{\text{нагревание}}$

д) $(CH_3)_2CHCH_2\overset{\oplus}{N}(CH_3)_2CH_2CH_2CH_2CH_3\ \overset{\ominus}{O}H \xrightarrow{\text{нагревание}}$

27. Каждый из катионов в задаче 26 может быть получен в результате S_N2-атаки нуклеофила на алкильную группу, связанную с уходящей группой L. Укажите комбинацию нуклеофила *и* субстрата, которая приведет к образованию каждого из указанных катионов. Образование первого катиона приведено в качестве иллюстрации.

$$CH_3CH_2\overset{CH_3}{\underset{H}{C}}—N(CH_3)_2 + CH_3—L \rightarrow \text{катион в задаче 26,а}$$

28. а) Как показано ниже, соотношение продуктов реакции, протекающей по механизму E1, практически не зависит от природы уходящей группы. Объясните это.

$$(CH_3)_3CBr \xrightarrow[65\ ^\circ C]{80\%\ \text{этанола и}\ 20\%\ HOH} \underset{36\%}{CH_2{=}C(CH_3)_2} + \text{продукты замещения}$$

$$(CH_3)_3C\overset{\oplus}{S}(CH_3)_2 \xrightarrow[65\ ^\circ C]{80\%\ \text{этанола и}\ 20\%\ HOH} \underset{36\%}{CH_2{=}C(CH_3)_2} + \text{продукты замещения}$$

б) Какие продукты замещения образуются наряду с алкеном, получаемым в результате этих реакций?

29. Иод можно использовать в качестве катализатора дегидратации спирта в алкен. Считают, что в качестве промежуточного соединения в этой реакции образуется показанный ниже гипоиодид. а) Можно ли из соотношения продуктов сказать, по какому механизму проходила реакция — E1 или E2? б) Опишите эксперимент, опровергающий механизм E2, включив ожидаемые результаты.

$$\underset{\text{2-метилбутанол}}{CH_3{-}\overset{OH}{\underset{CH_3}{C}}{-}CH_2CH_3} \xrightarrow{I_2} \underset{\text{гипоиодид}}{CH_3{-}\overset{O-I}{\underset{CH_3}{C}}{-}CH_2CH_3} \xrightarrow{-HOI} \underset{15\%}{CH_2{=}\underset{CH_3}{C}{-}CH_2CH_3} + (CH_3)_2C{=}CHCH_3$$

30. *трео*-2,3-Дибромпентан взаимодействует с цинком (растворитель — ацетон) с образованием преимущественно *цис*-2-пентена. В тех же условиях *эритро*-2,3-дибромпентан дает в основном *транс*-2-пентен. Какова стереохимия процесса дегалогенирования?

31. Было высказано соображение, что основные эксперименты, подтверждающие механизм E1cb, недостаточно убедительны, поскольку даже положительные результаты не исключают пути E2. Разъясните эту точку зрения.

32. Обработка неопентилмагнийбромида иодом приводит к получению неопентилиодида с хорошим выходом. Предложите механизм этого превращения.

$$(CH_3)_3CCH_2MgBr + I_2 \rightarrow (CH_3)_3CCH_2I + MgBrI$$

33. Приведенные ниже реакции имеют сходные механизмы. Предложите механизм для обеих реакций.

а) $$BrCH_2C(CH_3)_2{-}C\begin{smallmatrix}{/\!\!/}O\\ \diagdown O^{\ominus}\end{smallmatrix} \xrightarrow{\text{нагревание}} CH_2{=}C(CH_3)_2 + CO_2 + Br^{\ominus}$$

б) $$C_6H_5{-}\underset{Br}{CH}{-}\underset{Br}{CH}{-}C\begin{smallmatrix}{/\!\!/}O\\ \diagdown O^{\ominus}\end{smallmatrix} \xrightarrow{\text{нагревание}} C_6H_5{-}CH{=}CHBr + CO_2 + Br^{\ominus}$$

34. Пропил-*трет*-бутиловый эфир $(CH_3)_3C{-}O{-}CH_2CH_2CH_3$ в принципе можно получить двумя различными путями, показанными ниже. Фактически один из этих путей дает эфир, другой приводит к алкену. а) Какой путь дает эфир и какой — алкен? б) Объясните это различие в направлениях реакции.

$$CH_3{-}\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}{-}O^{\ominus} + CH_3CH_2CH_2X \xrightarrow[-X^{\ominus}]{1}$$

$$\underset{\text{пропил-}\textit{трет}\text{-бутиловый эфир}}{CH_3{-}\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}{-}O{-}CH_2CH_2CH_3}$$

$$CH_3{-}\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}{-}X + CH_3CH_2CH_2O^{\ominus} \xrightarrow[-X^{\ominus}]{2}$$

(Кстати, реакция между алкоксид-ионом $RO^{\ominus}$ и алкилгалогенидом с образованием эфира называется *реакцией Вильямсона*.)

35. Каждый из следующих анионов может отщепить анион с образованием соединения, содержащего двойную связь. 1) Укажите продукты этого типа элиминирования. 2) По какому из механизмов — E1, E2 или E1cb — , вероятнее всего, должна протекать эта реакция?

а) $CH_3-C(O^{\ominus})(CH_3)-OCH_3$

б) $CH_3-C(O^{\ominus})(CH_3)-OH$

в) $CH_3-C(O^{\ominus})(OCH_3)-OCH_2CH_3$

г) $CH_3-C(O^{\ominus})(OCH_3)-Cl$

д) $CH_3-C(O^{\ominus})(NH_2)-Cl$

е) $CH_3-C(O^{\ominus})(NH_2)-O-C(=O)-CH_3$

ж) $CH_3-C(O^{\ominus})(CH_3)-O-C(=O)-CH_3$

36. Соединение, формула которого приведена ниже, неустойчиво в кислых и основных растворах. В этих условиях и даже при pH 7 оно претерпевает дегидратацию с образованием диэтилкетона. Предложите механизм дегидратации, катализируемой а) кислотой и б) основанием.

$$CH_3-CH_2-C(OH)_2-CH_2-CH_3 \xrightarrow[OH^{\ominus}]{H^{\oplus}\ \text{или}} CH_3-CH_2-C(=O)-CH_2-CH_3$$

диэтилкетон

(*Примечание*: исходное вещество принадлежит к классу соединений, называемых геминальными диолами. Большинство этих соединений неустойчиво и отщепляет воду. Результатом дегидратации является превращение $>C(OH)_2$ в $>C=O$.)

37. Согласны ли вы со следующим утверждением: «Реакция дегидрогалогенирования, протекающая по E2-механизму при участии энантиотопных атомов водородов, должна приводить к образованию идентичных продуктов, в то время как та же реакция, но с участием диастереотопных атомов водорода должна приводить к образованию диастереомеров»? Объясните свой ответ, используя, где возможно, соответствующие иллюстрации.

7. СТЕРЕОХИМИЯ КОЛЬЦЕВЫХ СИСТЕМ

7.1. ВВЕДЕНИЕ

До сих пор мы говорили только об *ациклических* соединениях и функциональных группах, т. е. соединениях, не содержащих колец. Мы не касались кольцевых систем, поскольку рассматривавшиеся до сих пор представления можно было изложить, не прибегая к циклическим молекулам. Теперь настало время ввести кольцевые системы.

Молекулы, содержащие кольцевые системы, очень важны. Их можно использовать для изучения механизмов реакций, когда получение такой информации в ряду ациклических соединений затруднено. Циклические молекулы обладают стереохимическими свойствами, которые не свойственны большинству ациклических молекул. (Примером может служить *ограниченное вращение вокруг простых связей* в кольцевых системах.) В природе встречается огромное количество циклических молекул: фактически циклических молекул больше, чем ациклических. К природным веществам, содержащим циклы различного типа, относятся пенициллин, холестерин, никотин, ДНК, РНК, камфора и каннабинол. Начнем с изучения различных типов кольцевых систем, с которыми вы можете встретиться.

Циклоалкан — это углеводород с циклическим скелетом, содержащий атомы углерода только в sp^3-гибридизованном состоянии. Соединение, в котором один и тот же атом принадлежит двум кольцам, называется **спиросоединением. Конденсированной** называется система, в которой общими для обоих колец являются *соседние* атомы. Если же общие для обоих колец атомы не являются соседними, то такая система будет **мостиковой,** а рассматриваемые атомы —*мостиковыми.*

циклогексан (моноциклический карбоцикл)

декалин (конденсированный бициклический углеводород)

бицикло[2,2,1]гептан (мостиковый бициклический углеводород)

спиропентан (спироалкан)

Кольца, содержащие гетероатомы (атомы, отличные от углерода), называются **гетероциклами** в отличие от описанных выше **карбоциклов**. Нередко встречаются полициклические соединения (т. е. соединения, содержащие более одного цикла), в которых есть и гетеро- и карбоциклы. Некоторые из практически важных кольцевых систем показаны ниже:

циклонит
(сильное взрывчатое вещество)

диметистерон (пероральное противозачаточное средство)

N-метилпельтьерин
(противоглистный препарат)

перазин
(транквилизатор)

серотонин
(сосудосуживающее средство)

липоевая кислота
(биологическое окислительное декарбоксилирование)

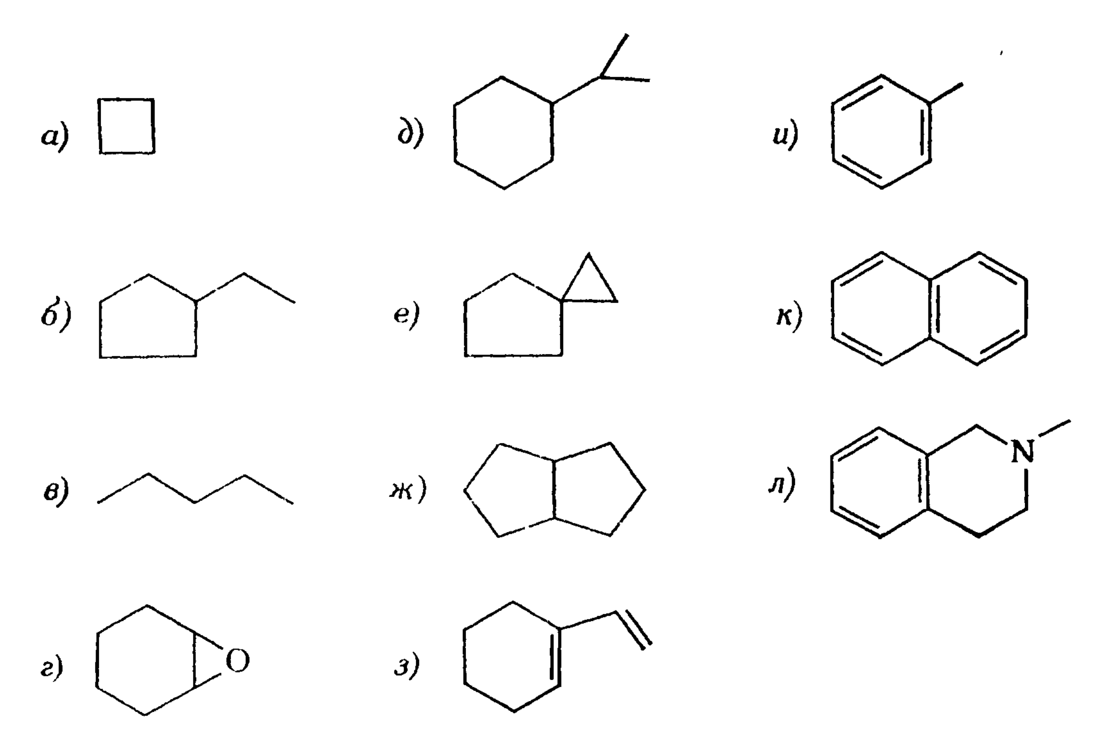
В одной из предшествующих глав мы ввели общий способ изображения карбоциклических соединений с помощью правильных многоугольников. Так, наиболее простым обозначением трехчленного кольца является правильный треугольник, шестичленного — правильный шестиугольник и т. д. При таком обозначении предполагается, что пересечение двух линий представляет собой —CH_2-группу. Если же вместо метиленовой группы имеется гетероатом, то его вписывают в места пересечения прямых, образующих многоугольник. Далее, распространяя этот способ сокращенного написания формул циклических соединений, используют прямую линию для обозначения метильной группы, а три пересекающиеся линии — для метиновой ($-\overset{|}{\underset{|}{C}}-H$)-группы.

Несколько примеров, приведенных ниже, должны разъяснить этот способ обозначения и показать, как с его помощью можно упростить напи-

сание алкильных заместителей и циклических систем.

---

1. Для каждой из нижеприведенных сокращенных структур нарисуйте соответствующие полные структуры, показывающие все атомы и связи.



Назовите каждую из этих структур, пользуясь одним или несколькими из следующих терминов: *ациклический*, *моноциклический*, *бициклический*, *мостиковая кольцевая система*, *спиро-кольцевая система*, *гетероцикл*, *алкен*, *алкин*.

7.2. НОМЕНКЛАТУРА

Для того чтобы назвать все известные в органической химии кольцевые системы, не хватит не только этого параграфа или главы, но и всей книги. Поэтому наше рассмотрение циклических систем будет ограничено простыми циклоалканами и мостиковыми бициклическими системами.

Названия **простых циклоалканов** $(CH_2)_n$ образуются путем добавления приставки *цикло-* к названиям соответствующих линейных углеводородов (табл. 7-1). Замещенные циклоалканы называют и нумеруют так же, как

Таблица 7-1

Циклоалканы $(CH_2)_n$

n	Соединение	Т. кип. (т. пл.), °C	Классификация
3	Циклопропан	—33	Малый цикл
4	Циклобутан	13	То же
5	Циклопентан	499	Обычный цикл
6	Циклогексан	81	То же
7	Циклогептан	118	» »
8	Циклооктан	149	Средний цикл
9	Циклононан	178	То же
10	Циклодекан	201	» »
11	Циклоундекан	(4)	» »
12	Циклододекан	(63)	Макроцикл [a]

[a] Кольца, в которых число атомов больше, чем в додекале, называются *макроциклами.*

и их ациклические (нециклические) аналоги.

циклопентан   1,1-диметилциклогексан   1-бром-3-хлорциклогексан

Для обозначения абсолютной конфигурации хиральных центров к названиям прибавляют соответствующие приставки. Два примера приведены ниже.

(3S)-1,1-дихлор-3-этилциклогептан   **(1R,2S)-1,1-диметилциклогексан**

2. Обратите внимание, что (1R, 2S)-1,2-диметилциклогексан можно рассматривать как «*мезо*»-соединение. Оно содержит два хиральных атома углерода (C1 и C2) с аналогичными заместителями, имеющие противоположную конфигурацию. Однако по традиции это соединение не называют *мезо*-1,2-диметилциклогексаном. Аналогичным образом другой стереоизомер не называют D,L, хотя он и относится к этому ряду.

1) Определите к *мезо*- или D,L-ряду относятся следующие соединения:

2) Почему аналогичное сравнение нельзя распространить на два следующих соединения?

3) Какую еще терминологию можно использовать для описания двух следующих соединений?

Монозамещенные циклоалканы иногда называют, взяв за основу название циклоалкильного заместителя. Обычно эти названия используют для галогензамещенных циклоалканов.

бромциклобутан (циклобутилбромид) | хлорметилциклогексан (циклогексилметилхлорид) | циклопропилциклопентан

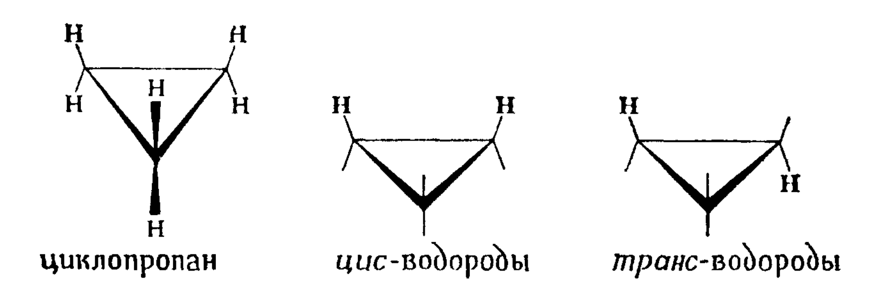
Бициклические системы называют, исходя из общего числа атомов углерода в кольцевой системе и добавляя приставку *бицикло*. Наиболее замещенные атомы углерода циклической системы, связанные между собой мостиковой полиметиленовой цепью различных размеров, называют *атомами углерода в голове моста*. Длина таких мостиков указывается цифрами в квадратных скобках, разделяемыми запятыми или точками и перечисляемыми в порядке убывания длины мостиков (ставятся между приставкой бицикло

и основным названием).

бицикло[4,2,1]нонан   бицикло[4,3,0]нонан

7.3. ФОРМА КОЛЕЦ

ЦИКЛОАЛКАНЫ. *Циклопропан*, средство для ингаляционного наркоза (т. кип. —33° С), должен иметь плоскую структуру, поскольку любая плоскость определяется тремя точками, а кольцо содержит всего три атома углерода. Каждый из трех атомов водорода по одну сторону от плоскости кольца занимает *транс*-положение по отношению к каждому атому водорода, находящемуся по другую сторону плоскости кольца. Любые два атома водорода, расположенные по одну сторону плоскости кольца, находятся в *цис*-положении и заслоняют друг друга. Вообще термин *цис* означает «по одну сторону», а *транс* —«по разные стороны».



циклопропан   *цис*-водороды   *транс*-водороды

Циклобутан — слегка изогнутая молекула, но известны и некоторые его плоские производные. Поскольку степень изогнутости молекулы циклобутана мала, а барьер перехода низок, то производные циклобутана можно считать практически плоскими.

изогнутая ⇄ плоская ⇄ изогнутая

Ниже приведены относительные (*цис*/*транс*) положения атомов водорода в циклобутане Они не зависят от формы (плоская или изогнутая) кольца.

цис	*транс*
H_1, H_2	H_1, H_5
H_2, H_3	H_1, H_6
H_3, H_4	H_1, H_7
H_1, H_4	H_1, H_8
H_1, H_3	H_2, H_8

3. Сколько пар заслоненных атомов водорода имеется: а) в плоском циклобутане? б) в изогнутом циклобутане? (*Указание*: постройте модели.)

Циклопентан (пятичленное кольцо) слегка изогнут, причем эта изогнутость может перемещаться по кольцу в результате вращений связей С—С. (Это эквивалентно движению одного атома углерода вверх, а другого, соседнего с ним,— вниз.) Кольцо циклопентана лишь слегка изогнуто (форма конверта). Каждый атом углерода в кольце циклопентана совершает после-

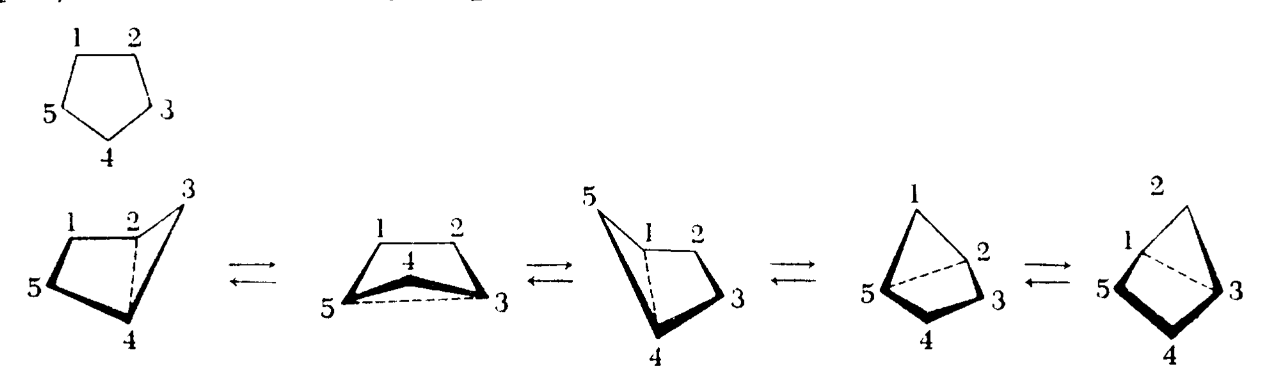
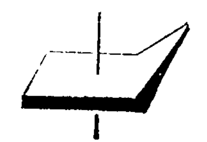


Рис. 7-1. Псевдовращение пятичленного кольца.

Левая верхняя структура является плоской, а остальные существуют в виде «конверта». Пунктирная линия показывает место сгиба, т. е. отмечает пересечение двух плоскостей.

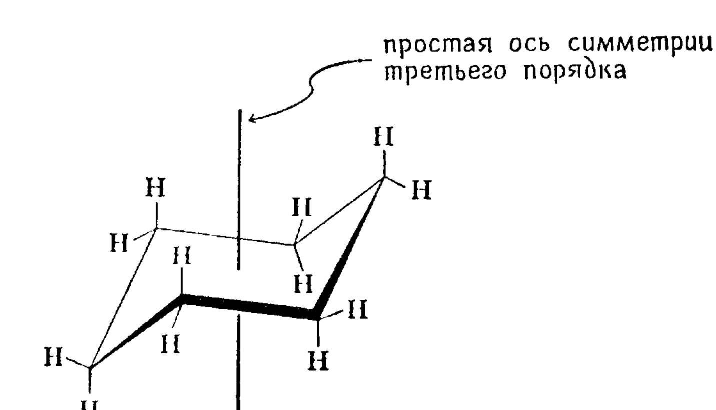
довательно движения изгиба (рис. 7-1), которые в целом можно представить себе как вращение самого кольца вокруг некоторой оси, как показано ниже.



кажется, что циклопентан вращается вокруг указанной оси

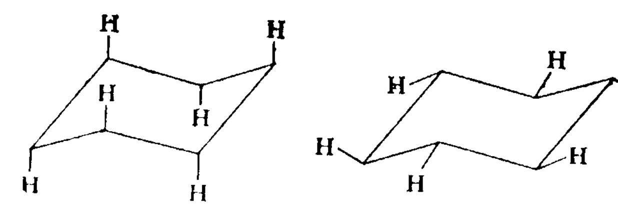
В целом этот процесс называется *псевдовращением*.

Циклогексан существует в нескольких важных конформациях, наиболее стабильной из которых является **конформация, или форма кресла**. Форма кресла имеет ось симметрии третьего порядка.



циклогексан; конформация кресла

Шесть связей С—Н в циклогексане параллельны этой оси: три связи направлены вверх и три — вниз. Эти шесть атомов водорода находятся в *аксиальном* (*а*) положении. Оставшиеся шесть связей С—Н почти перпендикулярны оси симметрии, атомы водорода занимают *экваториальное* (*е*) положение. Каждый данный атом углерода связан с двумя атомами водорода: одним *а* и одним *е*. Эти связи направлены в противоположных направлениях, т. е. одна направлена вверх относительно некой идеализированной плоскости молекулы, а другая — вниз.



аксиальные атомы водорода в циклогексане в конформации кресла

экваториальные атомы водорода в циклогексане в конформации кресла

Ниже показаны атомы водорода, находящиеся в *цис-* и *транс*-положениях по отношению к экваториальному и аксиальному атомам водорода при C1 (H_1^e и H_1^a). Обратите внимание на чередование ...*а*,*е*,*а*,*е*,... .

цис	к	H_1^a:	H_2^e, H_3^a, H_4^e, H_5^a, H_6^e
транс	к	H_1^a:	H_2^a, H_3^e, H_4^a, H_5^e, H_6^a
цис	к	H_1^e:	H_2^a, H_3^e, H_4^a, H_5^e, H_6^a
транс	к	H_1^e:	H_2^e, H_3^a, H_4^e, H_5^a, H_6^e

Из ньюменовской проекции «кресла» циклогексана (рис. 7-2) ясно, что соседние атомы водорода не заслонены. Заметьте, что каждый четырехуглеродный бутаноподобный фрагмент (например, атомы углерода, связанные

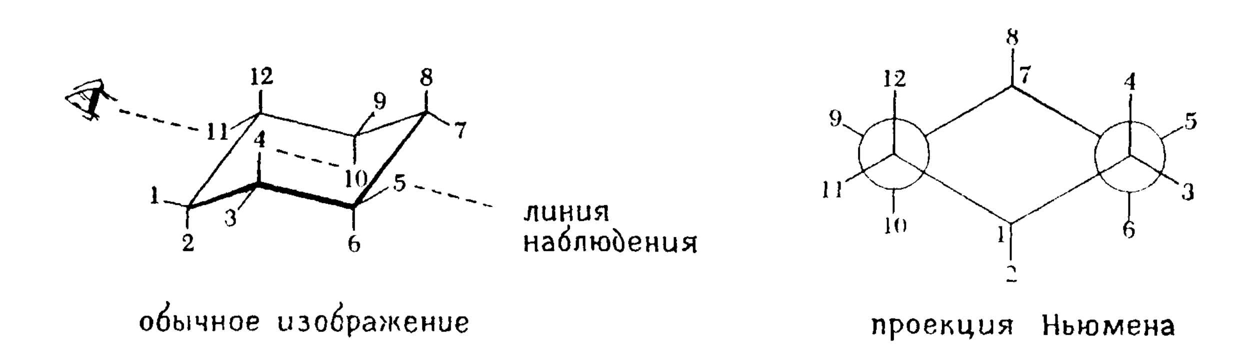


Рис. 7-2. Ньюменовская проекция циклогексана.

Атомы водорода 1 и 7 направлены в сторону от наблюдателя и поэтому на проекции не видны. Тем не менее их местонахождение отмечено соответствующими номерами.

с H_2, H_4, H_6 и H_8 на рис. 7-2) находится в заторможенной конформации. Эти факторы определяют бо́льшую стабильность формы кресла по сравнению с другими конформерами циклогексана.

Кроме формы кресла существуют также формы *ванны*, *полукресла* (или *полутвист*) и *твист-форма* циклогексана. Эти формы известны под названием *подвижных форм*, хотя термин больше соответствует твист-форме. (Если вы построите модели подвижных форм, то легко убедитесь, насколько легче деформировать эти формы, чем форму кресла. Действительно, имея хороший набор моделей, например модели Дрейдинга, вы сможете убедиться в том, насколько более жесткой является форма кресла по сравнению с другими формами циклогексана.)

форма ванны   полутвист-форма   твист-форма

f = флагштоковое положение
b = бушпритное положение

Из трех подвижных форм наиболее важную роль, по-видимому, играет твист-форма, поскольку она обладает более низкой энергией по сравнению с формой ванны и полутвист-формой. Однако в течение многих лет второй по важности формой (вслед за формой кресла) считалась форма ванны (лод-

ки)*. Если вы представите себе форму ванны в виде силуэта парусника, то вам станет ясно, почему два атома водорода называются *бушпритными* и два — *флагштоковыми*. (Представляемый вами парусник должен иметь два носа!) Форма ванны является переходной между различными твист-формами, а полутвист-форма — переходной между формой кресла и твист-формой (рис. 7-3).

Кроме того, через полутвист-конформацию идет важный процесс *взаимопревращения кресло — кресло* (конверсия), в результате которого все аксиаль-

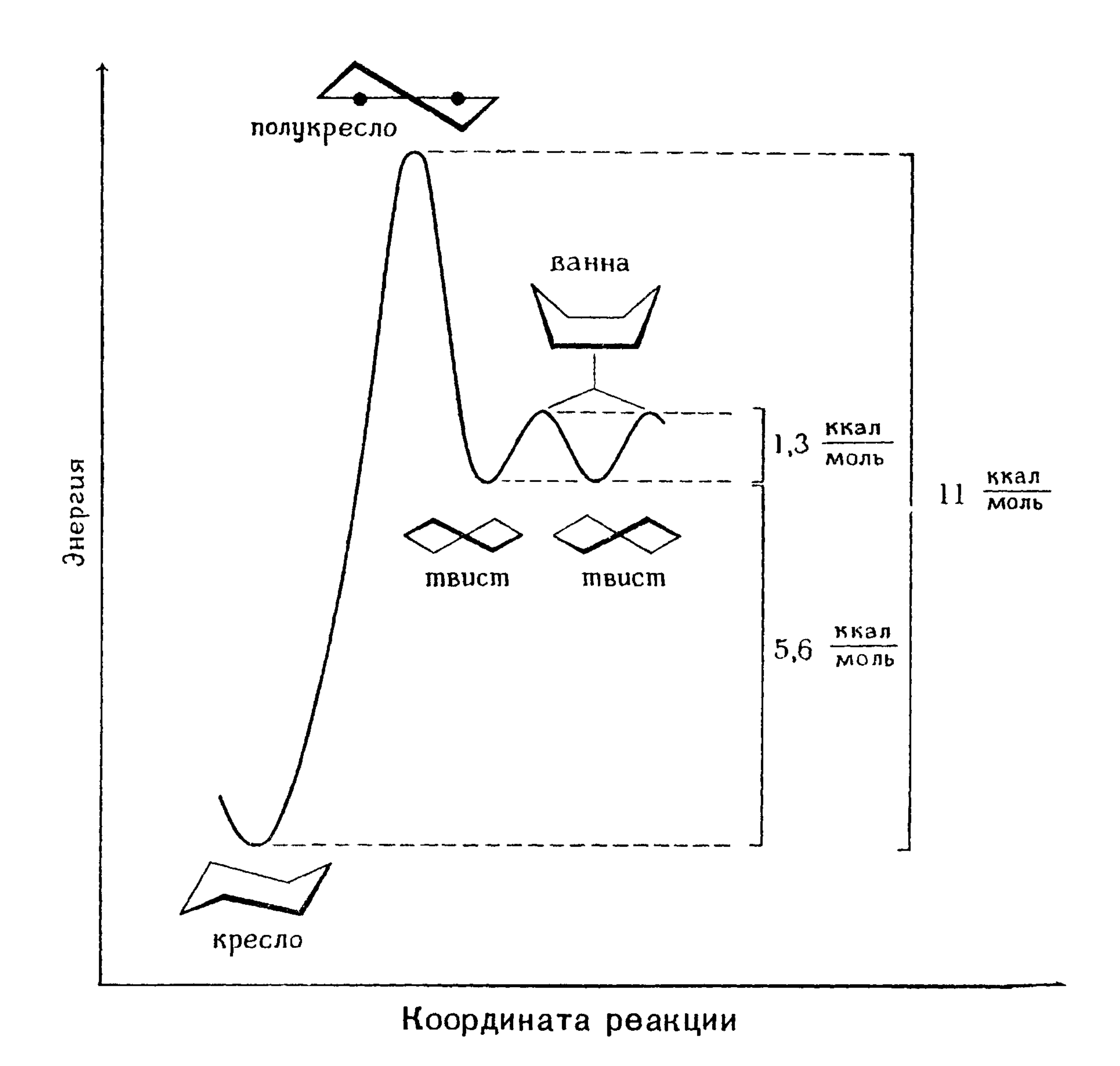


Рис. 7-3. Конформационные изменения в циклогексане.

Конформерам отвечают только минимумы энергии (форма кресла и твист-форма); между тем *каждая* из представленных на рисунке структур является конформацией циклогексана.

ные (*a*) связи становятся экваториальными (*e*) (в то же время *цис — транс*-соотношения остаются неизменными). Хотя суммарный процесс довольно прост, действительная последовательность стадий (или «механизм») оказывается довольно сложной (рис. 7-4 и 7-5).

Реакции циклогексана и его производных зависят от ориентации (*a* или *e*) заместителей и конформационной подвижности кольца.

Трудно переоценить значение этой идеи и вообще идеи о том, что конформация молекулы может оказывать большое влияние на ее химические реакции. В 1950 г. Д. Бартон начал работы по выяснению связи между геометрией циклогексанов и их реакционной способностью. В 1969 г. он получил за эти работы Нобелевскую премию по химии. (Эту премию он разделил с О. Хасселем, впервые осуществившим рентгеноструктурный анализ производных циклогексана.)

---

* Поскольку аргументы в пользу этого положения оказались ошибочными, мы их здесь не приводим.

H
H*
H
H*

форма кресла
форма полукресла
твист-форма
А
Б
В
форма кресла Г
форма полукресла Д

Рис. 7-4. Инверсия циклогексанового кольца.

Верхнее уравнение описывает процесс в целом, механизм приведен ниже. Вертикальные стрелки указывают перемещение атомов.

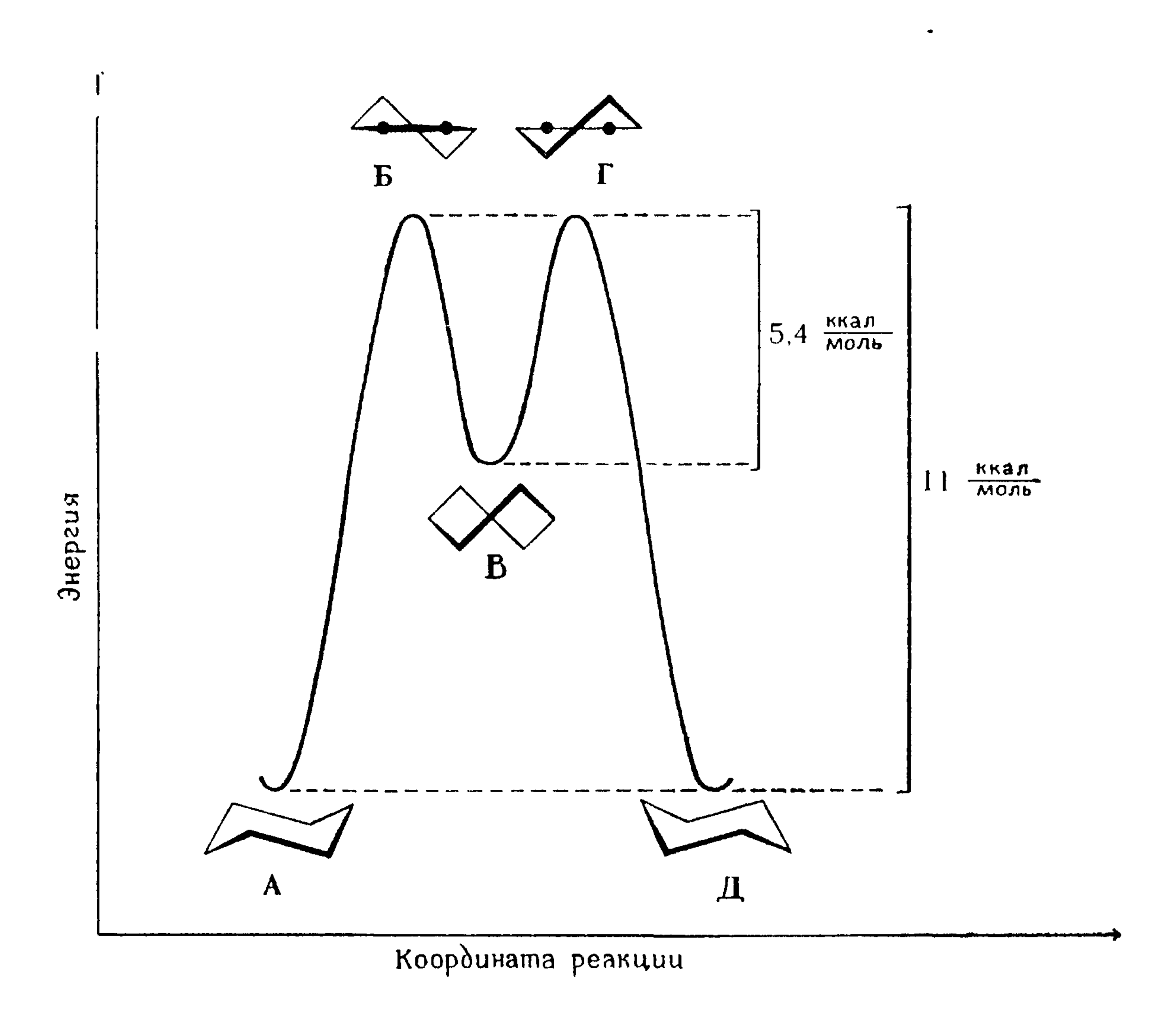


Рис. 7-5. Энергетический профиль инверсии кольца циклогексана.

$E_{акт}$ инверсии равна 11 ккал/моль — барьер перехода между формами кресла и полукресла. Буквенные обозначения те же, что на рис. 7-4.

---

4. Определите плоскости симметрии для а) формы кресла, б) формы ванны, в) твист-формы и г) полутвист-формы циклогексана. Модели могут оказать некоторую помощь.

Число конформеров возрастает с увеличением размера кольца. Поскольку стереохимия колец с числом атомов углерода больше 6 очень сложна, она здесь обсуждаться не будет.

---

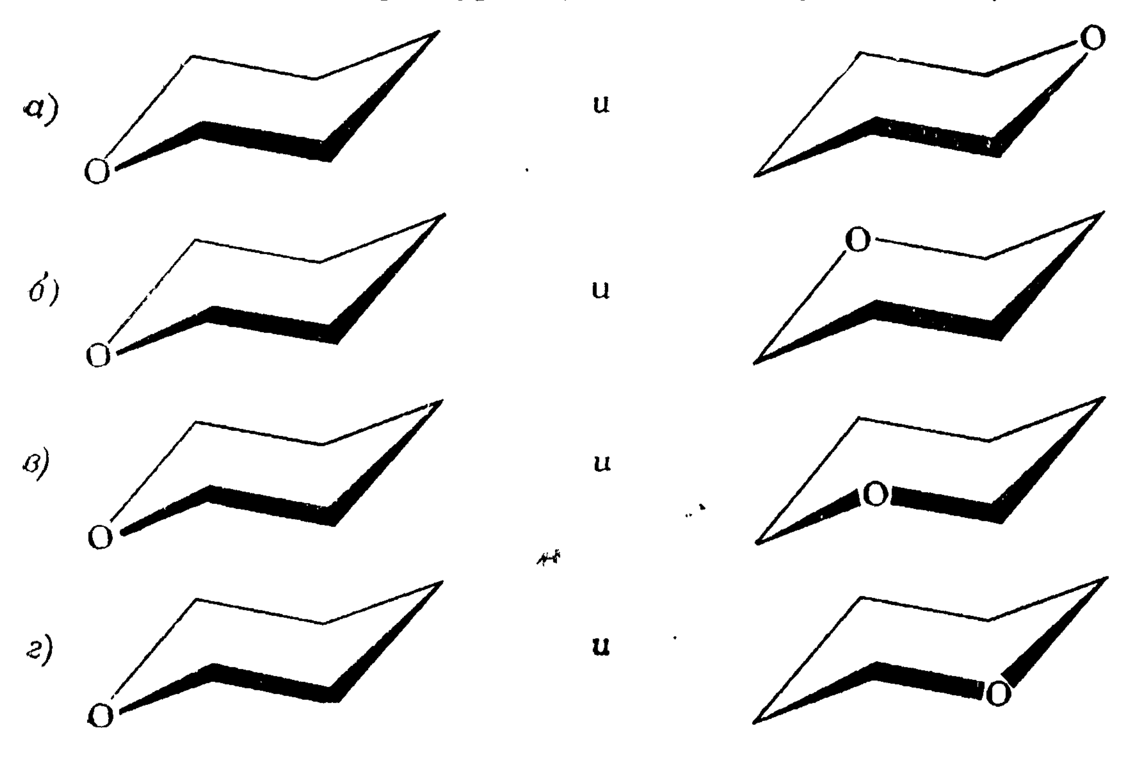
5. а) Нарисуйте циклогексан в форме кресла. б) На втором рисунке замените аксиальный атом водорода на хлор. Это будет *аксиальный* хлорциклогексан. Могут ли существовать еще и другие *аксиальные* хлорциклогексаны? в) На третьем рисунке замените экваториальный атом водорода на хлор. Возможно ли существование более чем одного *экваториального* хлорциклогексана? г) На втором рисунке укажите, какие атомы водорода находятся в *цис*-положении по отношению к аксиальному хлору. д) На втором рисунке укажите, какие атомы водорода находятся в *транс*-положении по отношению к аксиальному хлору. е) На третьем рисунке укажите *цис*-атомы водорода по отношению к экваториальному хлору. ж) На третьем рисунке укажите *транс*-атомы водорода по отношению к экваториальному хлору.

ЦИКЛЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ГЕТЕРОАТОМ. Замена одного из атомов карбоциклического скелета на гетероатом (наиболее часто O, N или S) *существенно* не изменяет рассмотренную выше картину, хотя детали структуры (например, длины связей и углы между связями) будут, конечно, различаться. Вы сможете убедиться в этом, рассмотрев структуры, приведенные ниже. Если у вас есть набор молекулярных моделей, постройте модели этих соединений.

А   Б

---

6. Какие из следующих пар структур являются не чем иным, как различными написаниями одной и той же структуры? (Модели окажут помощь!)



д) Cl и Cl

е) Cl и Cl

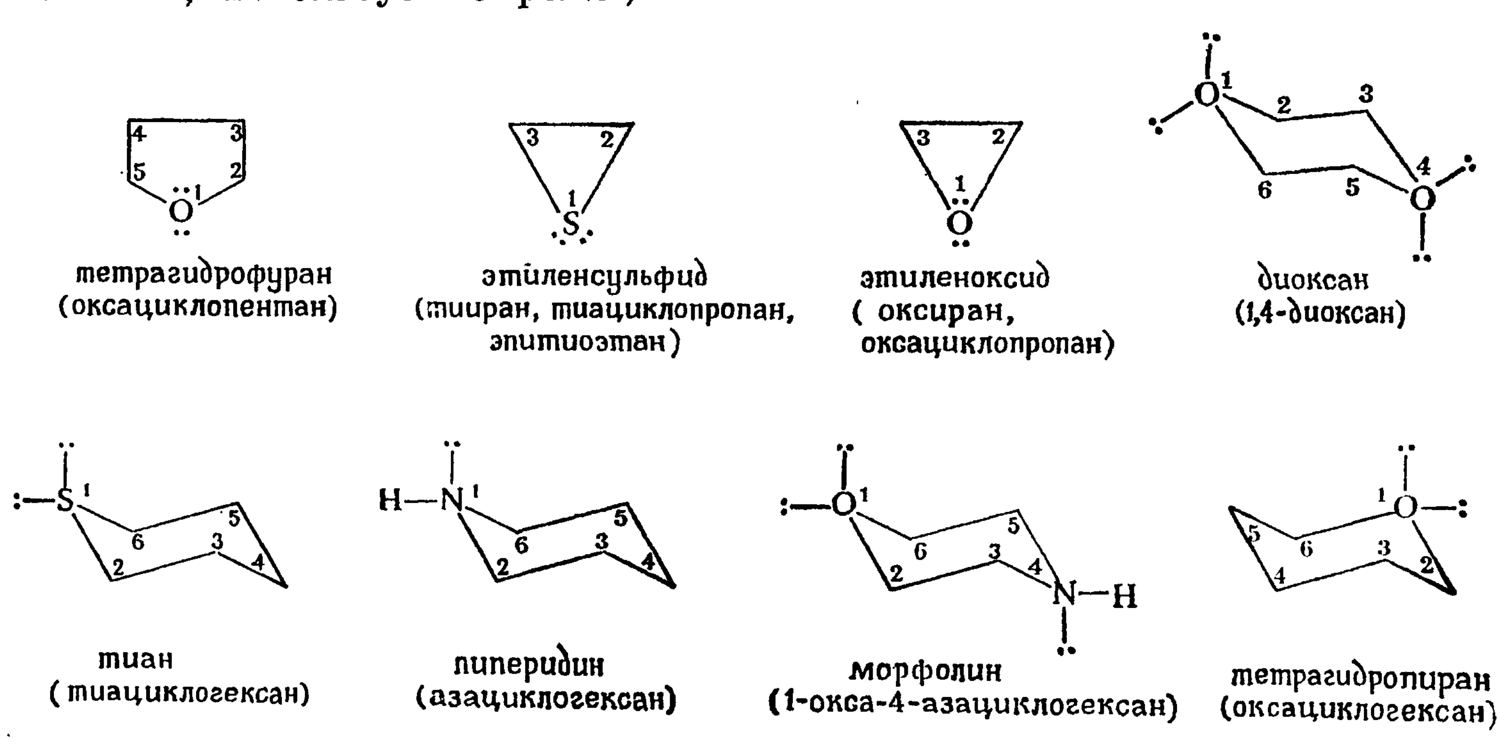
ж) Cl и Cl

з) Cl и Cl

и) Cl и Cl

к) Cl, O и O, Cl

Многие гетероциклические соединения имеют различные названия, широко используемые химиками-органиками. Ниже приведены наиболее простые гетероциклы и их обычно используемые названия. (В скобках даны названия, используемые реже.)



7. Назовите каждое из следующих соединений:

а) б) в) г) д)

8. Пиперидин рисуют с экваториальной связью N—H. Однако в растворе пиперидин существует в виде смеси двух различных структур. Другая структура характеризуется аксиальной связью N—H и экваториально направленной свободной электронной парой. Предложите простой механизм быстрого взаимного превращения этих двух форм при комнатной температуре.

[*Указание*: нельзя получить оптически активный метилэтилпропиламин $N(CH_3)(C_2H_5)(CH_2CH_2CH_3)$. Почему?]

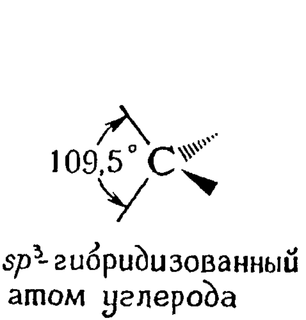
9. Слово «диоксан» означает шестичленный гетероцикл, содержащий два атома кислорода и четыре метиленовые группы. а) Сколько различных диоксанов возможно? б) Используя данные табл. 2-3, объясните, почему один из диоксанов должен быть значительно менее стабильным, чем два остальные.

10. Расположите следующие гетероциклы в порядке уменьшения растворимости в воде: тиан, тетрагидропиран, 1,4-диоксан. Объясните ваш ответ.

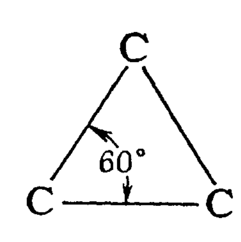
11. Пиперидин — жидкость. Он содержит атом азота со свободной электронной парой и обладает свойствами основания Льюиса. Несмотря на это, пиперидин не используют в качестве растворителя для получения реактивов Гриньяра. Почему?

7.4. ЦИКЛОПРОПАН — «БАНАНОВЫЕ» СВЯЗИ

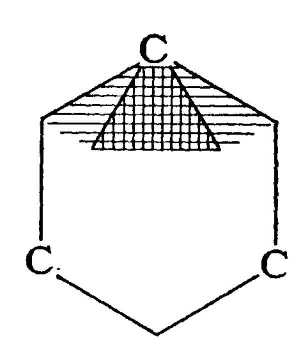
Малая величина угла между связями С—С—С в циклопропане (60°) по сравнению с углом между sp^3-гибридизованными орбиталями (109,5°) позволяет предположить, что при образовании связей С—С в циклопропане не достигается максимальное перекрывание атомных орбиталей.



sp^3-гибридизованный атом углерода



внутренний угол в циклопропане



сравнение межорбитального угла при sp^3-гибридизации (горизонтальная штриховка) с межатомным углом циклопропана (вертикальная штриховка)

Такие σ-подобные связи С—С, в которых отсутствует необходимая круговая симметрия, называют «банановыми связями» или τ-связями (τ — греческая буква «тау»). На рис. 7-6 изображены банановые связи циклопропана.

Поскольку банановая связь в циклопропане осуществляется при меньшей степени перекрывания атомных орбиталей, чем углерод-углеродная связь в этане или пропане, банановая связь в циклопропане сравнительно

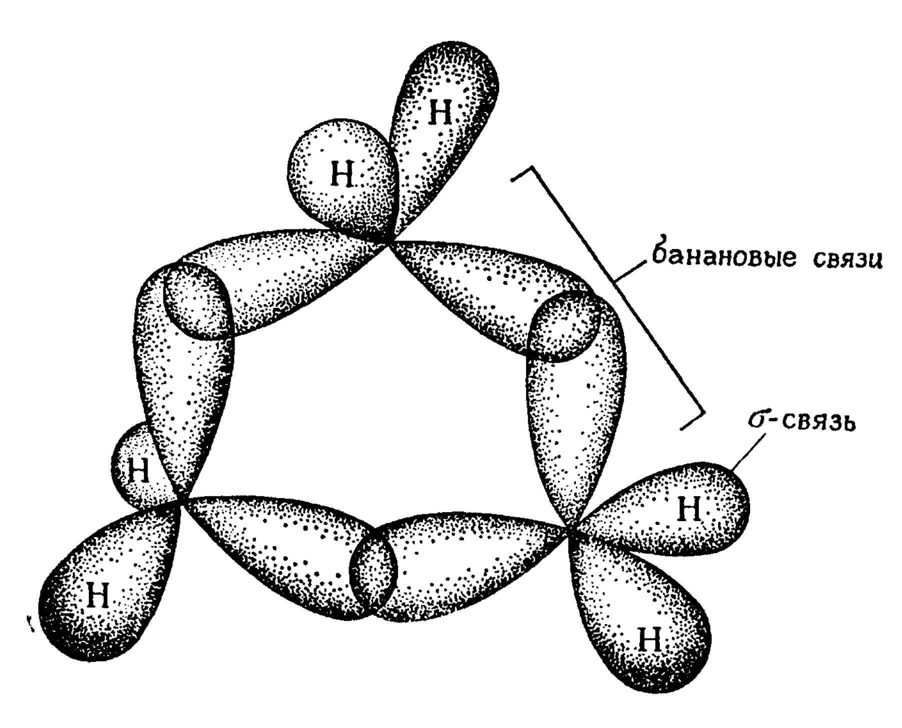


Рис. 7-6. Банановые связи в циклопропане.

слаба, что проявляется в легкости, с которой циклопропан реагирует с водородом (в присутствии платинового катализатора) с образованием пропана. Углерод-углеродная связь в циклопропане при этой реакции разрывается.

$$\text{цикло-}(CH_2)_3 \xrightarrow[50\ ^\circ C]{H_2/Pt} CH_3-CH_2-CH_2$$

Обычные углерод-углеродные связи, такие, как в пропане, гексане или циклопентане, не разрываются в этих условиях:

$$\text{цикло-}(CH_2)_5 \xrightarrow[50\ ^\circ C]{H_2/Pt} \text{реакция не идет}$$

Другой реакцией, в которой проявляется слабость связи С—С в циклопропане, является его взаимодействие с некоторыми кислотами. Так, циклопропан реагирует с бромистоводородной кислотой с образованием 1-бромпропана. Считают, что эта реакция протекает с промежуточным образованием карбокатиона.

$$\text{цикло-}(CH_2)_3 \xrightarrow[H_2O]{HBr} CH_3-CH_2-CH_2-Br$$

В случае циклогексана эта реакция не имеет места.

$$\text{цикло-}(CH_2)_6 \xrightarrow[H_2O]{HBr} \text{реакция не идет}$$

Однако это не означает, что *все* реакции циклопропана необычны. Например, при фотохимическом (т. е. под действием света) хлорировании циклопропана получается хлорциклопропан. Это реакция, которой подвергаются также и другие алканы и циклоалканы.

$$\triangle + Cl_2 \xrightarrow[-HCl]{h\nu} \text{▷—Cl}$$

хлорциклопропан

$$\text{⬡} + Cl_2 \xrightarrow[-HCl]{h\nu} \text{⬡—Cl}$$

хлорциклогексан

ЦИКЛОПРОПАН ОБЛАДАЕТ КИСЛЫМИ СВОЙСТВАМИ. Перекрывание «внутренних орбиталей» (т. е. орбиталей, участвующих в образовании кольца) циклопропана может быть увеличено путем приближения этих орбиталей к коллинеарности, что достигается увеличением *p*-характера этих «внутренних орбиталей». (Негибридизованные *p*-орбитали данного атома углерода расположены под углом 90°, тогда как sp^3-орбитали находятся под углом 109,5°.) В свою очередь при этом должен уменьшаться *p*-характер орбиталей, участвующих в образовании связи С—Н («внешних орбиталей»), потому что *общее* число атомных орбиталей, претерпевающих математические манипуляции, называемые «гибридизацией», должно сохраняться: одна *s* и три *p*.

Внутренние орбитали обозначают sp^{3+}, а внешние sp^{3-}, (или sp^{2+}). В *реальном* циклопропане, вероятно, осуществляются обе тенденции, и, хотя максимальное перекрывание орбиталей не достигается, гибридизация способствует увеличению перекрывания.

sp^3, sp^3, C, sp^3, sp^3 эквивалентно sp^{2+}, sp^{2+}, C, sp^{3+}, sp^{3+}

$a = sp^{3+}$
$b = sp^{2+}$

эквивалентно регибридизации углеродов в циклопропане. Орбитали, обозначенные буквой *a*, представляют собой «внутренние орбитали», образующие связи между атомами углерода. Связи, обозначенные буквой *b*, образованы «внешними орбиталями» углерода и орбиталью водорода

Циклопропан является наиболее кислым из циклоалканов, что можно предсказать, исходя из усиления *s*-характера внешних орбиталей:

$$\text{цикло-}(CH_2)_3 + B^{\ominus} \rightarrow \text{цикло-}(CH_2)_2CH^{\ominus} + BH$$

Модифицированная sp^3-гибридизация и «банановые связи» не являются единственно возможным способом описания характера и свойств связей в циклопропане. Так, повышенную кислотность атомов водорода в циклопропане можно предсказать и на основании других представлений.

12. Объясните следующий порядок увеличения кислотности С — Н-связей:

$$C_{sp^3}—H < C_{sp^2}—H < C_{sp}—H$$

(*Указание:* учтите электроотрицательность атома углерода, находящегося в различных состояниях гибридизации.)

7.5. НАПРЯЖЕНИЕ

Можно ожидать, что количество тепла, выделяемого при сгорании 1 моля циклоалкана, будет возрастать с увеличением молекулярной массы соединения, а количество тепла, приходящееся на одну метиленовую группу, будет оставаться постоянным. Однако данные, приведенные в табл. 7-2, показывают, что количество энергии, приходящееся на *одну метиленовую группу*, в циклопропане больше, чем в любом другом циклоалкане. Теплота сгорания в расчете на *метиленовую группу* достигает минимального значения в циклогексане, а затем начинает возрастать, достигая максимального значения в циклононане. Такое поведение в сочетании с изменением химической реакционной способности привело к классификации, представленной в табл. 7-1.

Таблица 7-2

Теплоты сгорания циклоалканов $(CH_2)_n$

n	Теплота сгорания в расчете на метиленовую группу, ккал/моль [a]	n	Теплота сгорания в расчете на метиленовую группу, ккал/моль [a]
3	166,6	8	158,6
4	164,0	9	158,8
5	158,7	10	158,6
6	157,4	11	158,4
7	158,3	12	157,6

[a] В системе СИ 1 кал = 4184 Дж.

Факторы, влияющие на теплоту сгорания в расчете на CH_2-группу в этом ряду циклоалканов, объединяются термином «напряжение», а дополнительная энергия, возникающая при этом в молекуле, называется **энергией напряжения**. Стандартами для сравнения служат циклогексановое кольцо или алкан с длинной цепью: и тот, и другой считаются практически свободными от напряжения.

КАКИЕ ТИПЫ НАПРЯЖЕНИЙ СУЩЕСТВУЮТ В ЦИКЛОАЛКАНАХ? Классическое объяснение необычной реакционной способности циклопропана вытекает из *теории напряжения Байера*. Адольф фон Байер считал * что в отличие от нормального тетраэдрического угла (109,5°), внутренний межатомный угол (С—С—С) в циклопропане как бы сжат до 60°, в плоском циклобутане — до 90°, в плоском циклопентане — до 108°. Напряжения, вызванные отклонением от 109,5°, называются *угловым напряжением* (иногда *напряжением малых углов*) или *напряжением Байера* в кольце.

Применение такого подхода к циклогексану требует, чтобы внутренний угол между связями в этом соединении составлял 120° (внутренний угол шестиугольника), и предполагает, что циклогексан будет обладать большим напряжением, чем циклопентан. Однако экспериментальные данные, приведенные в табл. 7-2, не согласуются с этим выводом. Возникшее противоречие является следствием того, что теория Байера базируется на допущении о *плоском* строении всех циклических систем. На самом деле только циклопентан и циклы с меньшим числом атомов можно рассматривать в первом приближении как плоские; поэтому трудно ожидать, чтобы циклогексан и большие циклы следовали предсказаниям, сделанным на основе теории

* *Baeyer A.*, Chem. Ber., 18, 2269, 2277 (1885).

Байера. Однако эти циклические соединения, так же как и нециклические, подвержены другим формам напряжений.

Существование барьера вращения в этане (разд. 3.3) свидетельствует о том, что всякий раз, когда соседние атомы не находятся в идеальной заторможенной конформации, энергия возрастает. Поскольку это взаимодействие определяется взаимным расположением связей, а не характером атомов, можно ожидать, что заместители будут взаимодействовать между собой, находясь на расстоянии большем, чем сумма их вандерваальсовых радиусов. Этот эффект называют **«напряжением противостоящих связей»**, **«торсионным напряжением»** или **«напряжением Питцера»**. Его максимальная величина для двух соседних заслоненных связей равна приблизительно 1 ккал/моль и составляет третью часть от величины барьера вращения в этане.

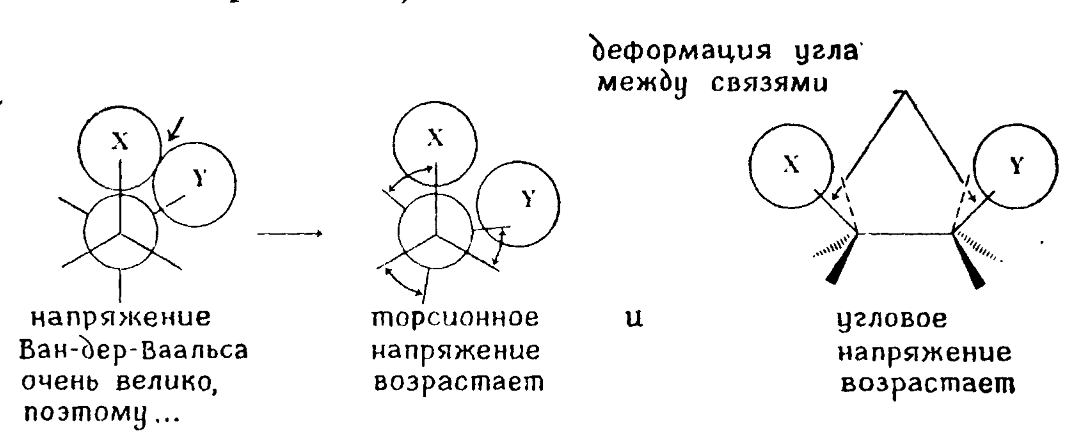
1 ккал/моль

напряжение противостоящих связей

Представим себе фрагмент $X-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-Y$, в котором X и Y — группы большого размера. Пусть этот фрагмент находится в заторможенной конформации, поскольку напряжение противостоящих связей минимально.

фрагмент $X-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-Y$ **в заторможенной конформации**

Если группы X и Y достаточно велики, то возникает *взаимное отталкивание, которое увеличивает энергию системы. Мы называем его* **напряжением Ван-дер-Ваальса.** *Оно возникает, когда две группы подходят слишком близко друг к другу (на расстояние, сравнимое с суммой их вандерваальсовых радиусов).* Взаимное отталкивание этих групп может быть уменьшено отклонением величины двугранного угла от 60° для идеального заторможенного расположения. Конечным результатом является замена **вандерваальсова напряжения** энергетически более выгодным торсионным напряжением. Уменьшение вандерваальсова напряжения может быть также достигнуто искажением формы молекулы путем изменения ее валентных углов. Сопутствующее повышение энергии напряжения является результатом **углового напряжения связей (углового напряжения).**



Наконец, атомы, находящиеся на противоположных сторонах кольца среднего размера (табл. 7-1), могут быть настолько сближены, что становится возможным вандерваальсово отталкивание. Напряжение, вызываемое таким необычным расположением заместителей, называется **трансаннулярным на-**

пряжением или напряжением Прелога. Ниже показано трансаннулярное взаимодействие в циклооктане:

Геометрия реальной молекулы, циклической или ациклической, соответствует той, в которой энергия внутримолекулярных взаимодействий имеет минимальное значение. Это объясняет, например, почему циклопентановое кольцо изогнуто, а циклогексановое существует преимущественно в форме кресла. Если бы эти соединения не имели такой геометрии, то их энергия напряжения была бы выше.

7.6. ИЗОМЕРИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ЦИКЛОАЛКАНОВ

ЦИКЛОПРОПАН. Существует только один монозамещенный циклопропан. Несколько различных способов написания монохлорциклопропана приведены ниже. Учтите, что все формулы представляют одно и то же соединение.

В противоположность этому дизамещенный циклопропан, имеющий одинаковые заместители, может существовать в виде двух диастереомеров. Традиционно их описывают как *цис*- и *транс*-изомеры. *цис*-Форма имеет плоскость симметрии и поэтому не может существовать в виде пары энантиомеров. С другой стороны, *транс*-форма существует в виде пары энантиомеров. Если же заместители неодинаковы, оба диастереомера существуют в виде пар энантиомеров.

цис-1,2-дихлорциклопропан (*мезо*-форма)

транс-1,2-дихлорциклопропан (D,L-форма)

Кроме того, возможен 1,1-дизамещенный циклопропан (структурный изомер):

1,1-дихлорциклопропан

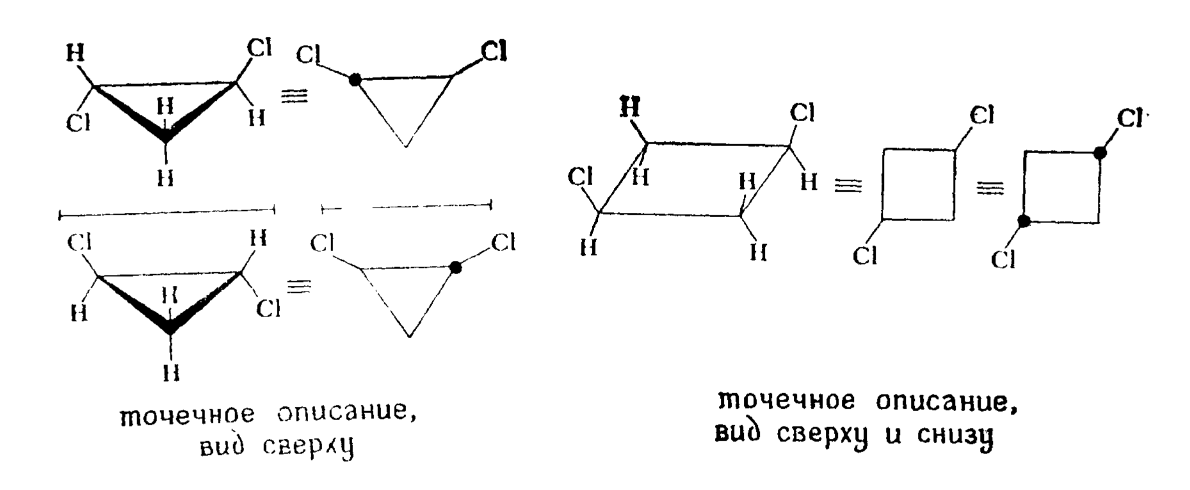
ЦИКЛОБУТАН. Существует только один монозамещенный циклобутан. Все возможные дихлорциклобутаны представлены ниже. Из пяти форм

только форма **В** может дать энантиомеры. Остальные изомеры (**А**, **Б**, **Г** и **Д**) имеют плоскость симметрии и поэтому не могут давать энантиомеры.

---

13. Если циклобутан имеет два различных заместителя (например, Br и Cl), то три из этих производных не могут существовать в виде энантиомеров, а два — могут. Нарисуйте формулы всех возможных циклобутанов C_4H_6BrCl и определите, какие из них могут иметь энантиомеры.

Полезный способ **сокращенного написания** структур циклических соединений состоит в том, что кольцо обозначается правильной геометрической фигурой, а водород у атома углерода, связанного с заместителем, отмечается точкой, если он направлен в сторону наблюдателя (точечный способ). Заместитель в этом случае находится за воображаемой плоскостью молекулы, и его связь с кольцом обозначается сплошной линией. Если атом водорода находится за воображаемой поверхностью, то он не обозначается; связь заместителя с кольцом также изображается сплошной линией. Как и в большинстве других сокращенных написаний, остальные атомы водорода (особенно в метиленовых группах) опускаются.



точечное описание, вид сверху

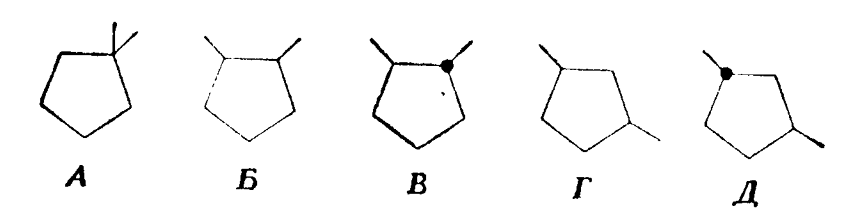
точечное описание, вид сверху и снизу

---

14. Напишите каждую из следующих формул в точечной форме:

а) б) в) г)

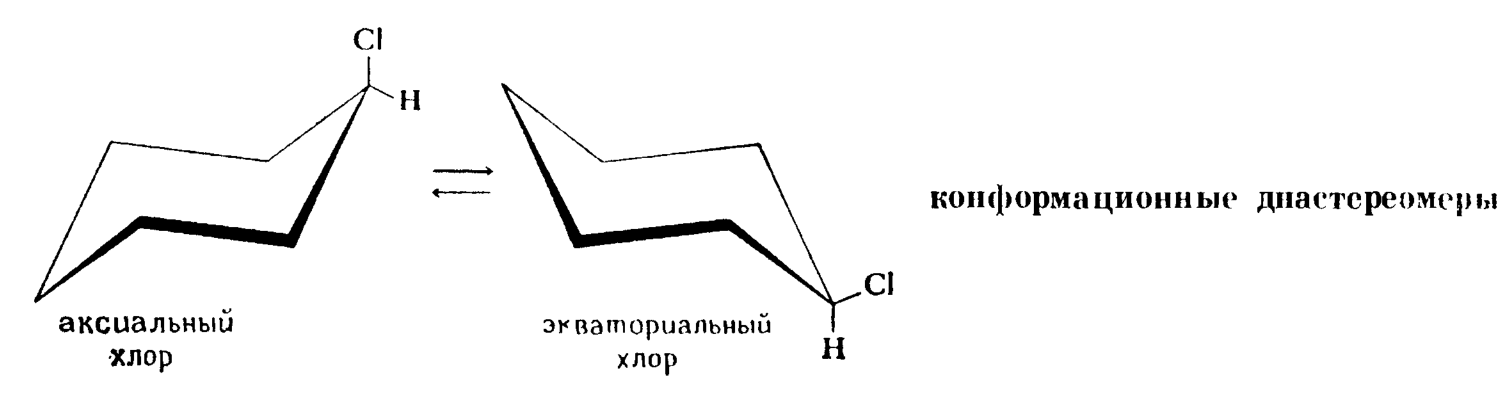
ЦИКЛОПЕНТАН. Возможны 5 дизамещенных циклопентанов. Если заместители одинаковы, то структуры **В** и **Д** дают энантиомеры. В случае неидентичности заместителей формы **Б**, **В**, **Г** и **Д** существуют в виде энантиомеров.



---

15. а) Какая из приведенных структур диметилциклопентана имеет хиральные центры? б) Какое из соединений хирально? в) Ахирально?

ЦИКЛОГЕКСАН. Монозамещенные циклогексаны ахиральны, если заместители в кольце ахиральны. Однако их *а*- и *е*-конформеры являются диастереомерами, и, следовательно, монозамещенный циклогексан проявляет **конформационную диастереомерию.** Барьер *взаимопревращения этих диастереомеров настолько низок, что не позволяет при комнатной температуре разделить эти диастереомерные конформации.* Конформационные диастереомеры хлорциклогексана показаны ниже:



Разность свободных энергий экваториальных и аксиальных изомеров обычно определяет, какое положение займет данная группа: аксиальное или экваториальное. *Данные, приведенные в табл.* 7-3, *указывают, что большинство заместителей предпочитает экваториальное положение.* Величина,

Таблица 7-3

Конформационное распределение монозамещенных циклогексанов

Заместитель	$-\Delta G$, ккал/моль [a]	Заместитель	$-\Delta G$, ккал/моль [a]
$-CH_3$	1,7	$-I$	0,4
$-CH_2CH_3$	1,8	$-OH$	~0,8
$-CH(CH_3)_2$	2,1	$-OCH_3$	0,7
$-C(CH_3)_3$	>4,4	$-C_6H_5$	3,1
$-F$	0,2	$-CN$	0,2
$-Cl$	0,4	$-CO_2H$	1,2
$-Br$	0,4	$-NH_2$	~1,5

[a] Разность между величинами свободной энергии экваториальных и аксиальных заместителей в ккал/моль (1 кал = 4184 Дж) при 25° С. Чем более отрицательна величина $-\Delta G$, тем более устойчив экваториальный конформер. Величина 0 соответствует равному распределению экваториальных и аксиальных конформеров. Приведенные величины являются средними и могут зависеть от природы растворителя, особенно в тех случаях, где возможно образование водородных связей.

указанная для *трет*-бутильной группы, свидетельствует о том, что *трет*-бутильная группа в циклогексане фактически всегда экваториальна.

Почему обычно заместители занимают экваториальное, а не аксиальное положение? Вопрос, поставленный более конкретно, звучит так: «Почему экваториально замещенный циклогексан обладает меньшей энергией, чем аксиально замещенный?» В циклогексане, экваториальном и аксиальном

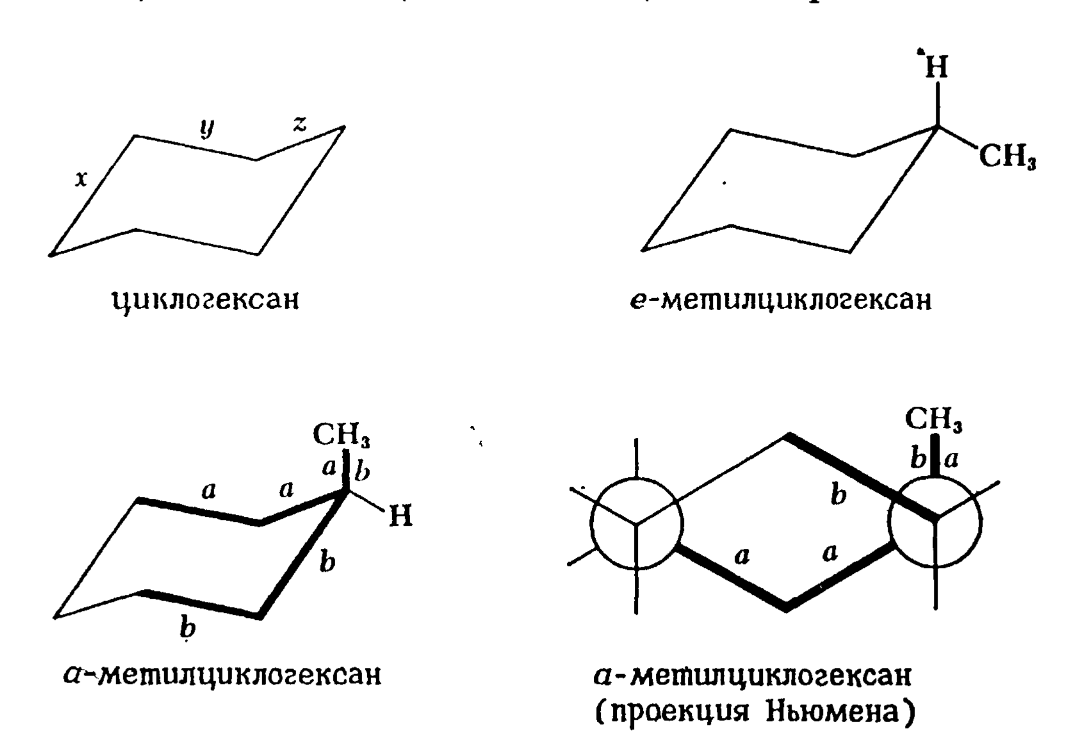


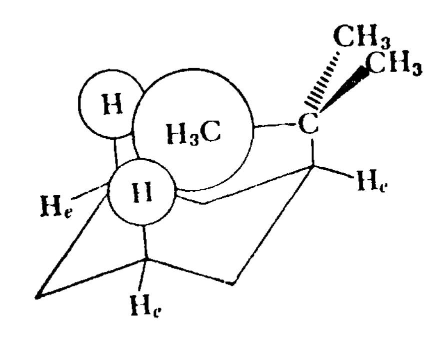
Рис. 7-7. Взаимодействия в замещенных циклогексанах, аналогичные тем, которые наблюдаются в скошенной конформации бутана.

Имеется шесть таких взаимодействий в циклогексане и *e*-метилциклогексане. Они ограничены кольцом и определяются фрагментом *x*—*y*—*z*. Введение аксиальной метильной группы приводит к двум дополнительным взаимодействиям, отмеченным буквами *a*—*a*—*a* и *b*—*b*—*b* в формуле, изображенной внизу, слева. В правой нижней формуле эти взаимодействия изображены в ньюменовской проекции. Связи, участвующие в этих взаимодействиях, выделены жирным шрифтом. (К сожалению, только одно из этих взаимодействий можно легко видеть на проекции.)

метилциклогексанах имеются взаимодействия, аналогичные тем, которые наблюдаются в скошенной конформации бутана. Сравнительный анализ этих взаимодействий позволяет выяснить причины энергетической неэквивалентности замещенных циклогексанов. Из структур, приведенных на рис. 7-7, можно видеть, что для циклогексана и обоих его монозамещенных производных существует шесть видов взаимодействий внутри кольца, аналогичных взаимодействиям, имеющим место в скошенной конформации бутана. В то время как введение метильной группы в экваториальное положение не приводит к появлению новых взаимодействий этого типа, при введении аксиальной метильной группы появляются еще два. Поэтому можно ожидать, что аксиальный метилциклогексан будет менее стабилен, чем экваториальный, на величину $2 \cdot 0{,}9$, или 1,8 ккал/моль. Фактически эта величина достаточно близка к определенной экспериментально и равной 1,7 ккал/моль. Аналогичные доводы могут быть приведены не только для метильной группы, но и для других заместителей.

Структура, изображенная ниже, объясняет дестабилизацию аксиального конформера с несколько иной точки зрения. В этом случае мы подчеркиваем взаимодействие между двумя аксиальными водородами и одним из водородов аксиальной метильной группы.

Следует ожидать, что по мере возрастания размера заместителя отталкивание этого типа будет увеличиваться. (Очевидные аномалии указаны в задачах 42 и 43.) Действительно, отталкивание между *трет*-бутильной группой и аксиальными атомами водорода настолько велико, что *трет-бутильная группа всегда занимает экваториальное положение.*



Ниже представлены возможные дизамещенные циклогексаны. Конформационное распределение в случае одинаковых заместителей приведено в табл. 7-4.

Таблица 7-4

Конформационный анализ дизамещенных циклогексанов

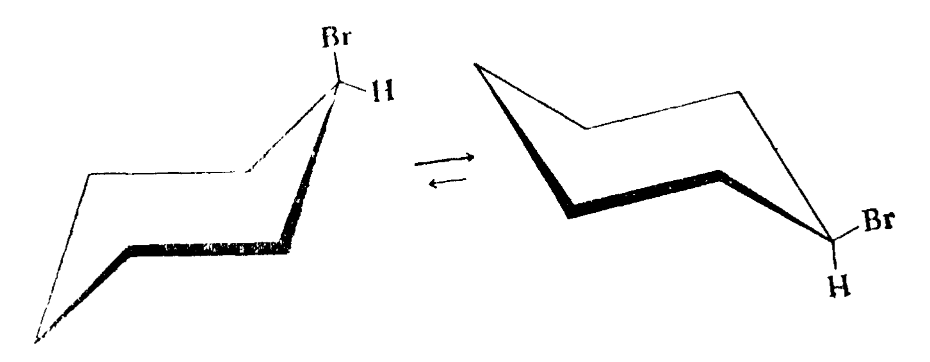
Изомер	Обозначение в тексте	Конформационное распределение X ⇄ Y	$K_{равн}$ $\left(\frac{[Y]}{[X]}\right)$
1,1	А	Cl, Cl ⇄ Cl, Cl	1
цис-1,2	Б	⇄	1
транс-1,2	В	⇄	< 1
цис-1,3	Г	⇄	< 1
транс-1,3	Д	⇄	1
цис-1,4	Е	⇄	1
транс-1,4	Ж	⇄	< 1

1,1-	*цис*-1,2-	*транс*-1,2-	*цис*-1,3-	*транс*-1,3-	*цис*-1,4-	*транс*-1,4-
А	*Б*	*В*	*Г*	*Д*	*Е*	*Ж*

Настоятельно рекомендуем вам построить модели этих структур, которые пригодятся при изучении следующих разделов.

Рассмотрим теперь табл. 7-4. В то время как два конформера *цис*-1,2 (Б) являются энантиомерами, конформеры *транс*-1,2 (**В**) представляют собой диастереомеры. Диэкваториальный конформер **В** обладает большей стабильностью, чем диаксиальный, вследствие того, что в последнем реализуется большее число взаимодействий, характерных для скошенной конформации бутана. *цис*-1,3-Изомер (**Г**), так же как и *транс*-1,2-изомер (**В**), существует в виде смеси конформационных диастереомеров. *Диаксиальная форма* **Г** *особенно неустойчива*, поскольку существует отталкивание между заместителями (1,3-*диаксиальное взаимодействие*), энергия которого в случае метильных заместителей составляет 3,7 ккал/моль.

цис- и *транс*-1,4-Изомеры (**Е** и **Ж** соответственно) являются парами одинаковых и неодинаковых конформеров соответственно. Соединения этого типа были использованы для изучения поведения данной группы либо в *а*-, либо в *е*-положениях, причем в качестве другого заместителя был выбран *трет*-бутил. Высокая конформационная специфичность *трет*-бутильной группы позволяет использовать ее для фиксации конформации данного стереоизомера, поскольку *трет*-бутильная группа всегда находится в экваториальном положении. Это обстоятельство используется при изучении стереохимических свойств шестичленных колец. Предположим, что вы хотите сравнить некое свойство аксиальной связи С—Br с тем же свойством экваториальной связи С—Br. Прежде всего вам нужно получить молекулы только с экваториальными и только с аксиальными связями С—Br. Однако для этой цели нельзя использовать *бромциклогексан*, поскольку он *существует в виде смеси аксиальной и экваториальной форм.*



Но можно получить смесь *цис*- и *транс*-4-бром-1-*трет*-бутилциклогексанов и разделить эти диастереомеры. Оба должны иметь экваториальную *трет*-бутильную группу. *цис*-Изомер будет иметь аксиальный бром, в то время как *транс*-изомер — экваториальный.

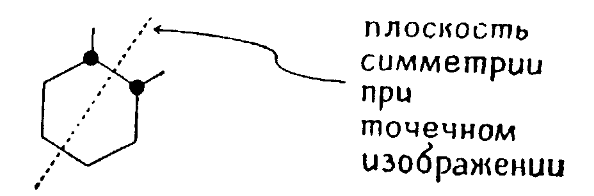
цис-**изомер (преобладает аксиальный Br)**

транс-**изомер (преобладает экваториальный Br)**

16. Один из изомеров 1,3-ди-*трет*-бутилциклогексана не существует в форме кресла. а) Какой? б) Почему?

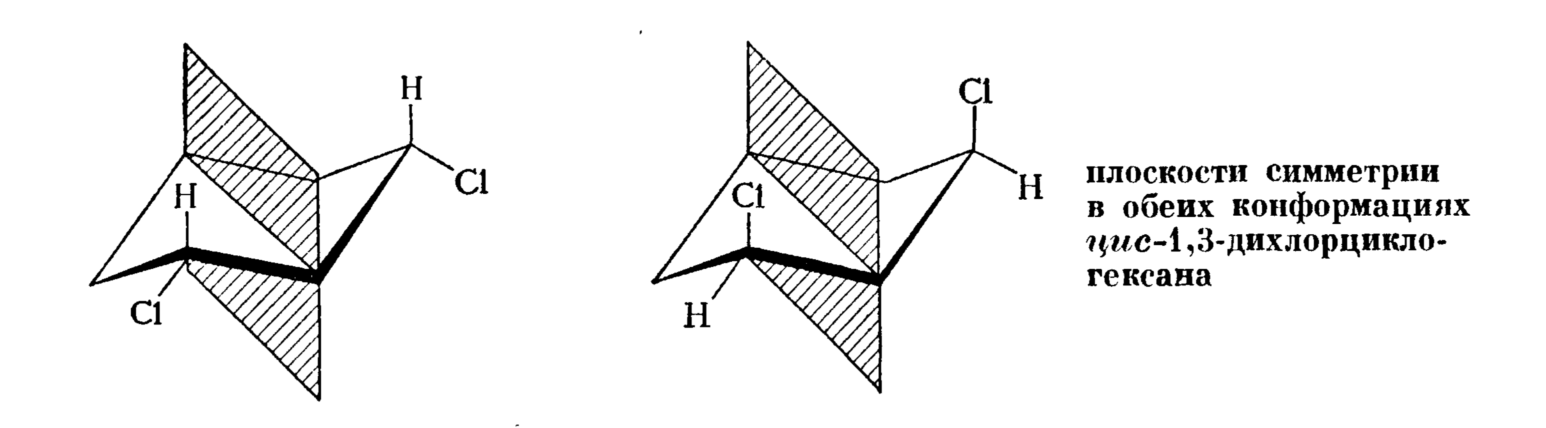
Дальнейшее рассмотрение * конформационного анализа дизамещенных циклогексанов с одинаковыми заместителями (табл. 7-4) обнаруживает следующее:

1. Данный *цис*-1,2-изомер является хиральным, но между энантиомерами быстро устанавливается равновесие, и из-за рацемизации *цис*-1,2-изомер не может быть разделен на энантиомеры. (Заметьте, как использование точечного написания структуры приводит к такому же заключению, хотя и на основе неверной предпосылки: точечная структура предполагает, что *цис*-1,2-дизамещенный циклогексан имеет плоскость симметрии, что делает молекулу ахиральной. В действительности из трехмерного изображения следует, что такой плоскости симметрии не существует.)



2. Данный *транс*-1,2-изомер не переходит в свой энантиомер посредством инверсии кольца и должен подвергаться разделению.

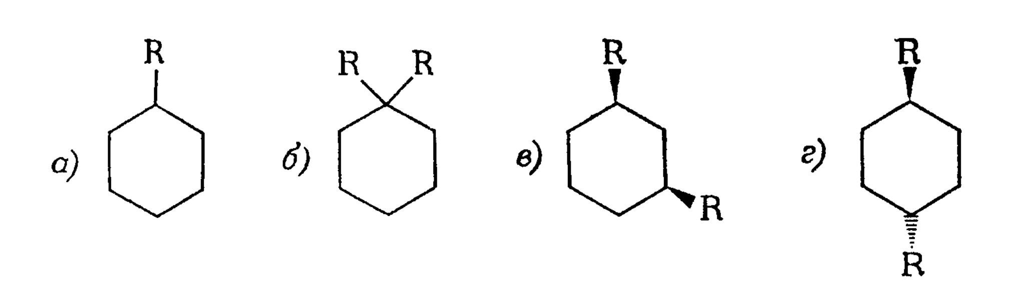
3. Обе конформации *цис*-1,3-системы имеют плоскость симметрии. Поэтому они не могут существовать в виде пары энантиомеров. Эта плоскость показана ниже для *цис*-1,3-дихлорциклогексана.



плоскости симметрии в обеих конформациях *цис*-1,3-дихлорциклогексана

4. Оба 1,4-изомера имеют плоскость симметрии. Они не могут проявлять оптическую активность.

17. Какое из следующих соединений наименее вероятно существует в конформации кресла? R — *трет*-бутильная группа. Объясните свой ответ.



* Обязательно постройте модели!

7.7. КОНДЕНСИРОВАННЫЕ КОЛЬЦЕВЫЕ СИСТЕМЫ

Декалин состоит из двух циклогексановых колец, имеющих общую связь С—С:

декалин

Существуют два изомера декалина; они отличаются конфигурацией атомов С9 и С10. В *цис*-декалине метиновые (третичные) атомы водорода находятся в *цис*-положении относительно друг друга, а в *транс*-декалине — в *транс*-положении.

цис-декалин *транс*-декалин

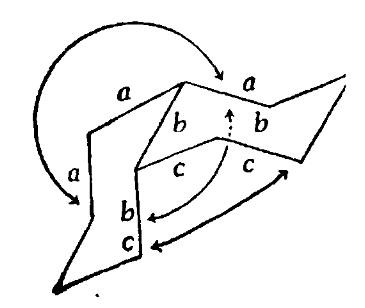
Хотя на основании проекционной формулы с точечным обозначением можно вывести правильное число стереоизомеров, только трехмерное изображение (или молекулярные модели) позволяет увидеть, что возможны один конформер *транс*-декалина и два конформера *цис*-декалина. (Постройте модели *цис*- и *транс*-декалинов и попытайтесь инвертировать конформацию кресла в обоих. Уравнения, приведенные ниже, помогут вам понять, что при этом происходит.)

цис-декалин: устойчивая конформация ⇄ устойчивая конформация

транс-декалин: устойчивая конформация ⇄̸ несуществующая конформация ($(CH_2)_2$)

В *цис*-декалине по сравнению с *транс*-изомером осуществляются три дополнительных взаимодействия, характерные для скошенной конформации бутана, на основании чего следует ожидать, что *цис*-декалин будет на 2,7 ккал/моль (3·0,9 ккал/моль) менее стабилен. Эта величина близка к экспериментальной, приблизительно равной 3 ккал/моль. Три взаимодействия, характерные для скошенной конформации бутана, показаны ниже. Они

обозначены *a—a—a*, *b—b—b* и *c—c—c*.



три взаимодействия (имеющиеся в *цис*-декалине и отсутствующие в *транс*-декалине), характерные для скошенной конформации бутана

Гидриндан состоит из пятичленного кольца, сконденсированного с шестичленным кольцом. Подобно декалину он может существовать в *цис*- и *транс*формах. Однако в этом случае обе формы обладают примерно равной стабильностью. Стереохимия гидриндановых и декалиновых колец очень важна, поскольку эти системы часто встречаются в соединениях, обладающих биологической активностью.

≡ H_e H_a

цис-гидриндан

≡ H_a H_a

транс-гидриндан

СТЕРОИДЫ. *Стероидами* называется группа соединений, содержащих четыре кольца с тремя сочленениями. Обычно кольца обозначаются буквами. Стероидную кольцевую систему можно рассматривать как состоящую из конденсированных декалиновой и гидриндановой систем. Кольца декалиновой системы обозначают буквами A и B, а гидриндановой — C и D. Кольца A B и C в большинстве стероидов существуют в конформации кресла.

A B C D 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17

обозначение стероидных колец и нумерация

Среди многочисленных конформеров стероидов большинство составляют те, которые обусловлены различной стереохимией сочленения колец A и B. «5α-Стероид» содержит *транс*-сочленение A/B, а «5β-стероид»— *цис*-сочленение A/B. В 5α-стероиде расположение колец A и B подобно расположению колец в *транс*-декалине, а в 5β-стероиде — расположению в *цис*-декалине. Буквы α и β используются в циклических соединениях (стероидах и сахарах, в частности) для обозначения положения заместителей *снизу* и *сверху* от кольца соответственно. При этом цикл считается плоским, кольцо A рисуют

слева внизу, а кольцо *D* — справа наверху; обозначения α и β относятся к водородам при C5.

5α-стероид (*транс*-A/B)

5β-стероид (*цис*-A/B)

Поскольку в большинстве стероидов имеются β-метильные заместители при C10 и C13, занимающие аксиальное положение, атомы углерода этих метильных групп обозначаются стандартными номерами (19 и 18 соответственно).

---

18. Ниже показана структура метилхолата. а) Обозначьте абсолютную конфигурацию атомов углерода в положениях 3, 7 и 12. б) Является ли метилхолат 5α- или 5β-стероидом?

19. Как вы думаете, какая из стероидных систем — 5α или 5β — более стабильна? Объясните.

Стероиды участвуют в различных биологических процессах в организме человека. Их можно обнаружить в желчи, головном и спинном мозге. Некоторые из них являются половыми гормонами. Возможно, из стероидов наиболее известен холестерин

холестерин

Холестерин представляет собой твердое вещество белого цвета и обнаружен в организмах почти всех животных. Около 10% сухого веса ткани

головного мозга составляет холестерин, 100 мл человеческой плазмы обычно содержат 140—250 мг холестерина. В организме человека наибольшее количество холестерина (60—99%) содержат, по-видимому, желчные камни.

Тестостерон — главный мужской половой гормон. Он необходим для развития вторичных половых признаков и мужских половых желез.

тестостерон

Важные женские половые гормоны также являются стероидами. Это *прогестерон* и группа соединений, называемая *эстрогенами*. Пример одного из эстрогенов, эстрадиола, показан ниже. Эстрадиол (называемый также β-эстрадиолом) — наиболее сильнодействующий из природных эстрогенов, встречающихся у млекопитающих. Известно, что его вырабатывают яичники, плацента и семенники.

прогестерон

эстрадиол

Эстрогены контролируют изменения, происходящие во время менструального цикла. Прогестерон подавляет овуляцию.

7.8. ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ КОЛЬЦЕВЫЕ СИСТЕМЫ

Наибольшее внимание исследователей привлекли два типа полициклических систем: а) сильно напряженные полициклы и б) полициклические системы, которые могут содержать шестичленное кольцо в форме ванны. Большой интерес к первому типу соединений обусловлен возможностью получить сведения о характере связей в этих молекулах и необходимостью (скорее всего эмоциональной) ответить на вопрос: «Где предел того напряжения, которое может существовать в молекуле?» Внимание к соединениям второго типа вызвано тем, что они широко распространены в природе и, кроме того, оказались весьма полезными при изучении механизмов реакции.

Ниже представлено несколько весьма напряженных полициклических алканов. Синтезы этих соединений являются уникальными, однако на фоне достижений синтетической химии они, по-видимому, не более чем любопытны. Существование этих соединений демонстрирует изобретательность химиков-органиков и в то же время служит указанием, что атомы могут выдерживать разнообразные воздействия. Их систематические названия сложны и представлены ниже для того, чтобы показать, как полезны тривиальные

названия, когда имеют дело с очень сложными молекулами.

„бициклобутан"
бицикло [1,1,0] бутан

„квадрициклен"
тетрацикло[3,2,0,$0^{2,7}$,$0^{4,6}$]гептан

„кубан"
пентацикло [4,2,0,$0^{2,5}$,$0^{3,8}$,$0^{4,7}$]октан

„призман"
тетрацикло [2,2,0,$0^{2,6}$,$0^{3,5}$]гексан

Хотя все эти полициклические системы произведены химиками, многие другие полициклы широко встречаются в природе. Примером могут служить стероиды. Другим примером является семейство соединений, называемых *терпенами*. Терпены — это природные соединения, представляющие собой летучие эфирные масла, которые можно выделить из растений перегонкой с паром. Найденные как в растениях, так и в животных терпены являются соединениями, которые можно рассматривать, по крайней мере формально, как производные *изопрена*

изопрен

Хотя терпены обсуждаются подробно в гл. 13, мы приводим ниже структуры нескольких бициклических терпенов. Пять из них — карбоциклические и один — гетероциклический. Все они обладают одним общим свойством

камфора
(камфорное масло)

α-пинен
(скипидар)

β-пинен
(скипидар)

1,8-цинеол
(эвкалиптовое масло)

фенхон
(фенхелевое масло)

борнеол
(камфорное масло)

— характерным, довольно приятным запахом. Это подтверждает предположение, что запах соединения должен быть связан с его структурой *.

Камфора, борнеол и фенхон представляют собой бицикло[2,2,1]гептановую систему (называемую также норборнановой), а 1,8-цинеол — бицикло[2,2,2]октановую систему. Обе содержат шестичленное кольцо в форме *ванны*.

бицикло [2,2,1]-система   бицикло [2,2,2]-система

В [2,2,1]-системе заместитель, находящийся в шестичленном кольце, которое имеет форму ванны, и направленный в сторону мостика (т. е. вверх), называется *экзо*, а направленный от мостика (вниз) — *эндо*. (Что можно сказать относительно [2,2,2]-систем?) На моделях видно, что все связи мостиковых атомов в шестичленном кольце (например, *a* в приведенной ниже формуле) являются *анти* по отношению к *экзо*-заместителю (например, R). Соседние заместители (*экзо* — *экзо* или *эндо* — *эндо*) заслоняют друг друга.

экзо: в сторону мостика
эндо: в сторону от мостика

20. а) Почему термины *экзо* и *эндо* не имеют смысла при описании мостиковых соединений А и Б, приведенных ниже? б) Какое обозначение следует использовать, чтобы сравнить А и Б? в) Какая связь существует между А и В? г) Какая связь существует между А и Г?

А   Б   В   Г

7.9. СТРУКТУРА КОЛЬЦА И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

Каким образом отличается поведение функциональной группы, связанной с кольцом, от ее поведения в нециклическом соединении? Для ответа на этот вопрос мы кратко рассмотрим влияние структуры кольца на протекание S_N- и Е-реакций. Бо́льшая часть этого обсуждения будет посвящена замещенным циклогексанам вследствие их практической важности.

S_N-РЕАКЦИИ. Реакции S_N2 протекают с обращением конфигурации атакуемого атома. В случае соответствующим образом дизамещенных кольцевых систем результатом S_N2-реакций является превращение *цис*-изомера

* *Amoore J. E., Johnston J. W., Jr., Rubin M.*, The Stereochemical Theory of Odor, in «Organic Chemistry of Life», ed. M. Calvin and W. A. Pryor, W. H. Freeman and Co., San Francisco, 1973.

в *транс* и наоборот. Например, *цис*-1-хлор-3-метилциклопентан реагирует с иодид-ионом с образованием *транс*-1-иод-3-метилциклопентана:

CH_3, Cl, H, H + $I^{\ominus}$ $\xrightarrow[S_N2]{\text{ацетон}}$ CH_3, H, H, I + $Cl^{\ominus}$

цис-1-хлор-3-метилциклопентан *транс*-1-иод-3-метилциклопентан

Аналогично при взаимодействии иодид-иона с *транс*-1-хлор-3-метилциклопентаном образуется *цис*-1-иод-3-метилциклопентан:

CH_3, H, H, Cl + $I^{\ominus}$ $\xrightarrow[S_N2]{\text{ацетон}}$ CH_3, I, H, H + $Cl^{\ominus}$

транс-1-хлор-3-метилциклопентан *цис*-1-иод-3-метилциклопентан

Тот же стереохимический результат получается в случае циклогексильных систем. Например, *цис*-1-хлор-4-метилциклогексан превращается в *транс*-1-иод-4-метилциклогексан при реакции с иодид-ионом.

---

21. Нарисуйте структуру основного продукта каждой реакции. Обозначьте продукт как *цис* или *транс*. Все реакции проводятся в ацетоне.

а) Cl, CH_3 + $I^{\ominus}$

б) CH_3, Cl + $I^{\ominus}$

в) OTs, CH_2CH_3 + $Br^{\ominus}$

г) $\overset{\oplus}{O}(CH_3)_2$, CH_2CH_3 + $I^{\ominus}$

д) CH_3, Cl + $I^{\ominus}$

Если конформация циклогексанового кольца фиксирована (например, *трет*-бутильной группой), то при S_N2-замещении у кольцевого атома углерода новый заместитель занимает положение, противоположное положению уходящей группы (например, *а* вместо *е*).

H, Cl, H + $Br^{\ominus}$ → H, H, Br + $Cl^{\ominus}$

транс-3-*трет*-бутил-1-хлорциклогексан *цис*-1-бром-3-*трет*-бутилциклогексан

переход от аксиального к экваториальному заместителю в результате S_N2-реакции

Какой из заместителей легче замещается — экваториальный или аксиальный? Чтобы ответить на этот вопрос, мы рассмотрим строение соответствующих активированных комплексов для реакции аксиального и экваториального циклогексилиодида с $*I^{\ominus}$. Очевидно, что строение активированного комплекса для обеих реакций одинаково. Следовательно, любое различие в скоростях реакций должно быть вызвано различием в энергиях исходных соединений. Поскольку экваториальная конформация циклогексилиодида устойчивее аксиальной (табл. 7-3), экваториальный конформер должен обладать более низкой энергией. Согласно определению, энергия активации процесса равна разности энергий активированного комплекса и исходного соединения; поэтому энергия активации ($E_{акт}$) реакции аксиального конформера должна быть меньше, чем экваториального. Другими словами, аксиальный конформер должен обладать большей реакционной способностью. Это можно рассматривать как пример *стерического ускорения*. В случае когда нуклеофил и уходящая группа неодинаковы, аргументация подобного рода сильно усложняется и в дальнейшем рассматриваться не будет.

е-связь C-1

а-связь C-1

Если принять, что в результате ионизации экваториально и аксиально замещенных циклогексанов образуется один и тот же карбокатион, то анализ их реакционной способности в реакциях S_N1 можно провести аналогично тому, как это сделано для S_N2-замещения. А именно, поскольку аксиально замещенное соединение обладает большей энергией исходного состояния, оно должно быть более реакционноспособным. Это подтверждается тем фактом, что в условиях S_N1-реакции *цис*-4-*трет*-бутилциклогексилтозилат реагирует примерно в 4 раза быстрее, чем соответствующий *транс*-изомер.

цис-4-*трет*-бутилциклогексилтозилат > *транс*-4-*трет*-бутилциклогексилтозилат

изменение реакционной способности при S_N1-замещении

РЕАКЦИИ Е. Общим стереоэлектронным условием реакций Е2 является копланарность и *анти*-ориентация уходящих групп (разд. 6.3). В молекуле циклогексана этим требованиям удовлетворяют только 1,2-диаксиальные заместители (например, **a** и **d**, см. ниже). Таким образом, заместитель, находящийся в экваториальном положении, не может участвовать в Е2-реакции в качестве отщепляющейся группы.

Интересным примером реакций E2 служит взаимодействие ментил- и неоментилхлоридов с этоксид-ионом. Чтобы реакция элиминирования стала возможной, ментилхлорид должен принять конформацию, в которой атом хлора будет аксиальным. Такая конформация реализуется только в том случае, если все заместители займут аксиальные положения. Очевидно, что эта конформация обладает высокой энергией, и, следовательно, ее концентрация будет незначительна. Поэтому превращение ментилхлорида в 2-ментен протекает довольно медленно.

ментилхлорид ⇆ конформер, необходимый для E2-отщепления HCl $\xrightarrow[-HCl]{C_2H_5O^{\ominus}}$ 2-ментен

Как следует из приведенного выше уравнения, стереоэлектронные требования процессов E2 обусловливают отщепление аксиального водорода, связанного с соседним углеродным атомом. В этом случае реакция приводит исключительно к 2-ментену. Заметьте, что метинный атом водорода, связанный с тем же углеродным атомом, что и изопропильная группа, также является соседним с уходящей группой (Cl). Отщепление *этого* атома водорода привело бы к 3-ментену. Хотя отщепление этого атома водорода невозможно из-за того, что он занимает экваториальное положение, по *случись это, мы бы получили 3-ментен.* А поскольку у 3-ментена двойная связь замещена в большей степени, чем у 2-ментена, следует признать, что в данном случае процесс протекает в нарушение правила Зайцева. (Вспомните, что процессы E2 обычно подчиняются правилу Зайцева.)

$\xrightarrow[E2]{-HCl}$ 2-ментен но не 3-ментен

С другой стороны, в наиболее устойчивой конформации неоментилхлорида атом хлора занимает аксиальное положение. Из-за наличия двух аксиальных водородов (H_a и H_b), один из которых связан с атомом углерода, несущим изопропильную группу, неоментилхлорид в условиях реакции E2 дает как 3-ментен (75%), так и 2-ментен (25%). Это соотношение продуктов свидетельствует о том, что предпочтительным оказывается наиболее замещенный (следовательно, наиболее стабильный) алкен и что элиминирование подчиняется правилу Зайцева.

неоментилхлорид $\xrightarrow[-HCl]{C_2H_5O^{\ominus}}$ 3-ментен (75%) + 2-ментен (25%)

Таким образом, элиминирование HCl от ментилхлорида представляет собой региоспецифический процесс, а от неоментилхлорида — региоселективный:

---

22. E2-Реакция неоментилхлорида протекает примерно в 200 раз быстрее, чем в случае ментилхлорида. Объясните.

23. При нагревании ментилхлорида в этаноле в отсутствие основания образуются 3-ментен и 2-ментен. Соотношение продуктов 2 : 1. Объясните эти наблюдения.

24. Как *транс*-, так и *цис*-2-фенилциклопентилтозилаты при обработке смесью $\overset{\oplus}{K}\overset{\ominus}{O}C_4H_9$-*трет*/*трет*-$C_4H_9OH$ дают только 1-фенилциклопентен. *цис*-Изомер реагирует в 15 раз быстрее, чем *транс*-изомер. Объясните.

25. В гл. 6 мы отметили, что положительно заряженная уходящая группа [например, $—\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3$] обычно приводит к реакциям элиминирования E2, которые не подчиняются правилу Зайцева, а следуют правилу Гофмана. Однако в случае циклических субстратов возможны отклонения от этой закономерности. Другими словами, возможны случаи, когда гидроксиды тетраалкиламмония претерпевают реакции отщепления, которые следуют правилу Зайцева, например

$\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3$ $OH^{\ominus}$, $CH(CH_3)_2$, H_3C — *A* —нагревание→ $CH(CH_3)_2$, H_3C (88%) 3-ментен + $CH(CH_3)_2$, H_3C (12%) 2-ментен

а) Нарисуйте соединение A в двух возможных конформациях кресла. В каждом отметьте соответствующие заместители, как аксиальные или экваториальные. б) Какая конформация претерпевает элиминирование? в) Определите атом водорода, который отщепляется вместе с триметиламином при образовании 3-ментена. г) Определите атом водорода, который отщепляется вместе с триметиламином при образовании 2-ментена.

ПРАВИЛО БРЕДТА. Всякий раз, когда переходное состояние ведет к продукту с очень высокой энергией, осуществлению предполагаемой реакции может препятствовать очень высокая энергия активации. Одним из таких продуктов является приведенное ниже соединение, в котором ожидаемая двойная связь обладает слабым или вовсе не обладает $p-p$ π-перекрыванием.

a ≡ *a* H ≡ *a* *a* H

Неспособность *p*-орбиталей атомов в голове моста (*a* в вышеизображенных молекулах) перекрываться с соседними *p*-орбиталями составляет сущность правила Бредта. Часто его формулируют слишком просто: «В голове моста не может быть двойной связи». В нижеприведенном примере элиминирование осуществляется только с той стороны, которая исключает участие атома в голове моста в образовании связи.

Br —основание, −HBr→ , а не

Правило Бредта неприменимо для очень больших кольцевых систем, в которых p-орбитали могут занимать положения с максимальным перекрыванием по π-типу. (Постройте модель!)

Недавно описанный (1973) синтез соединения, приведенного ниже, свидетельствует о том, что пределы применимости правила Бредта возможно не так широки, как это считалось раньше.

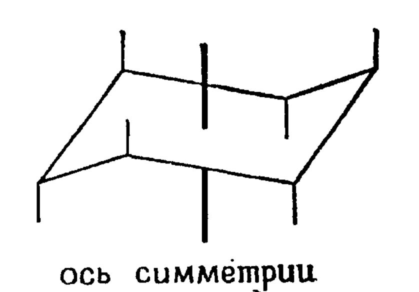
бицикло[3,3,1]нона-1,3-диен

ЦИС-ЭЛИМИНИРОВАНИЕ. Обнаруживается все большее количество реакций согласованного отщепления, в которых уходящие группы являются копланарными и находятся в заслоненном положении. Такие реакции, называемые реакциями «*цис*-элиминирования», протекают лишь в жестких условиях *и* только в том случае, если другое, *транс*-копланарное направление не может осуществиться. Последнее условие обычно удовлетворяется в случае циклических систем, обладающих жесткой геометрией. Примером может служить превращение *экзо*-норборнилхлорида в норборнен:

цис-Элиминирование наблюдается также на примере одного из изомеров 11,12-дихлор-9,10-дигидро-9,10-этаноантрацена (А):

ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ

Аксиальная связь. Связь в молекуле циклогексана (в форме кресла), направленная параллельно оси симметрии третьего порядка.



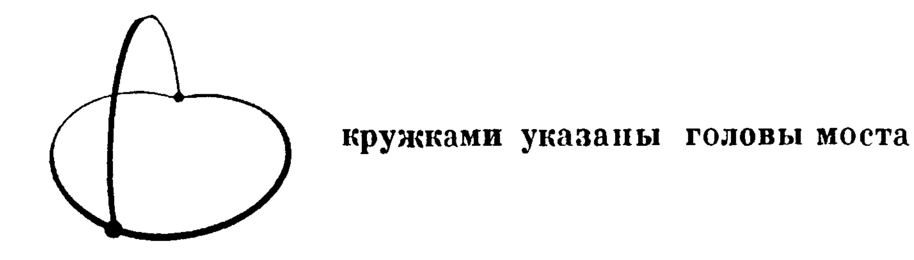
шесть аксиальных связей в циклогексане

Банановая связь. Связь σ-типа, в которой не достигается максимальное перекрывание. Составляющие эту связь атомные орбитали не направлены вдоль межъядерной оси. Эту связь также называют «изогнутой» или «τ-связью». Обычно такой тип связи существует между атомами углерода в циклопропане.

Гетероциклическое соединение. Молекула, в которой одно или более колец содержит по крайней мере один атом, отличный от углерода.

O N H S N H гетероциклические кольцевые системы

Голова моста. Атомы, одновременно принадлежащие различным кольцам в мостиковых циклических системах.



Карбоциклическое соединение. Соединение, молекула которого содержит кольцо, построенное исключительно из атомов углерода.

CH_2 H_2C—CH_2 H_2N—HC CH_2 CH—CH_3 CH_2—CH_2 две карбоциклические молекулы

Конденсированная кольцевая система. Молекула, содержащая два (или более) кольца, в которой соседние атомы одновременно принадлежат двум (или более) кольцам.

S конденсированные кольцевые системы

Напряжение Байера. Увеличение энергии, вызванное разницей между величиной внутреннего угла правильного многоугольника и величиной угла, равной 109,5° между связями атома углерода в sp^3-гибридизованном состоянии. Поскольку оно наиболее применимо к трех-, четырех- и пятичленным циклам, его часто называют напряжением «малого угла».

Напряжение Ван-дер-Ваальса. Повышение энергии молекулы, вызванное отталкиванием между двумя или более атомами, находящимися в данной точке пространства в данный момент времени. В действительности напряжение Ван-дер-Ваальса вызывается отталкиванием электронов одного атома электронами другого.

***экзо*-Положение.** Положение в бициклической мостиковой молекуле, находясь в котором заместитель будет ориентирован в том же направлении, что и самая короткая цепь («мостик»):

мостик экзо

***эндо*-Положение.** Положение в бициклической мостиковой молекуле, находясь в котором заместитель будет направлен в другую сторону от наиболее короткой цепи

(«мостика»):

мостик

эндо

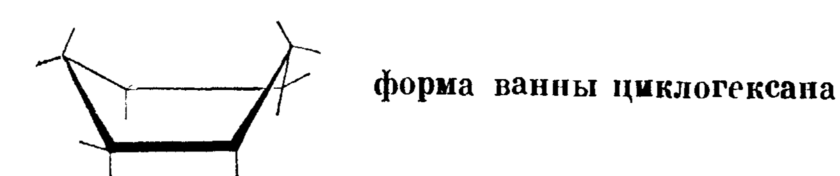
Правило Бредта. Утверждение о невозможности образования двойной связи в голове моста в мостиковых кольцевых системах средних размеров. Это обстоятельство возникает из-за того, что соседние *p*-орбитали, одна из которых принадлежит атому в голове моста, не могут эффективно перекрываться.

Торсионное напряжение. Увеличение энергии молекулы, вызванное заслоненным положением σ-связей. Барьер вращения в этане существует из-за увеличения этого напряжения при переходе от конформера к конформеру через заслоненную конформацию. Его также называют напряжением Питцера (или напряжением заслоненных связей). Энергия торсионного напряжения составляет около 1 ккал/моль.

Трансаннулярное напряжение. Увеличение энергии молекулы, вызванное отталкиванием атомов, находящихся на противоположных концах кольца. В основном это напряжение присуще средним кольцам (C_8 — C_{11}) и его называют также напряжением Прелога.

Угловое напряжение. Увеличение энергии молекулы, вызванное отклонением угла между связями от идеальной величины.

Форма ванны. Конформация циклогексана, обладающая высокой энергией. Промежуточное состояние между твист-формами.



форма ванны циклогексана

Форма кресла. Наиболее устойчивый конформер циклогексана. Он содержит простую ось симметрии третьего порядка, шесть аксиальных и шесть экваториальных связей.



форма кресла циклогексана

Циклоалкан. Карбоциклическое соединение, в котором все атомы находятся в состоянии sp^3-гибридизации.

Экваториальная связь. Связь, почти перпендикулярная оси симметрии третьего порядка в циклогексане. Ее направление обозначают как «чуть вверх» или «чуть вниз» от воображаемой плоскости кольца.



шесть экваториальных связей циклогексана

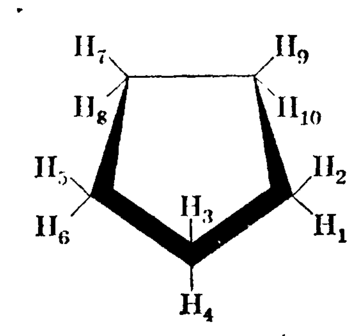
***цис*-Элиминирование.** Отщепление (наиболее часто β), при котором в исходном соединении уходящие группы находятся в заслоненном положении. Этот тип реакции осуществляется только в том случае, если отщепление по механизму *транс*-элиминирования запрещено. Это относительно редкий процесс.

$$(L)(B)(A)C{-}C(L')(D)(C) \xrightarrow[-L']{-L} (B)(A)C{=}C(D)(C)$$

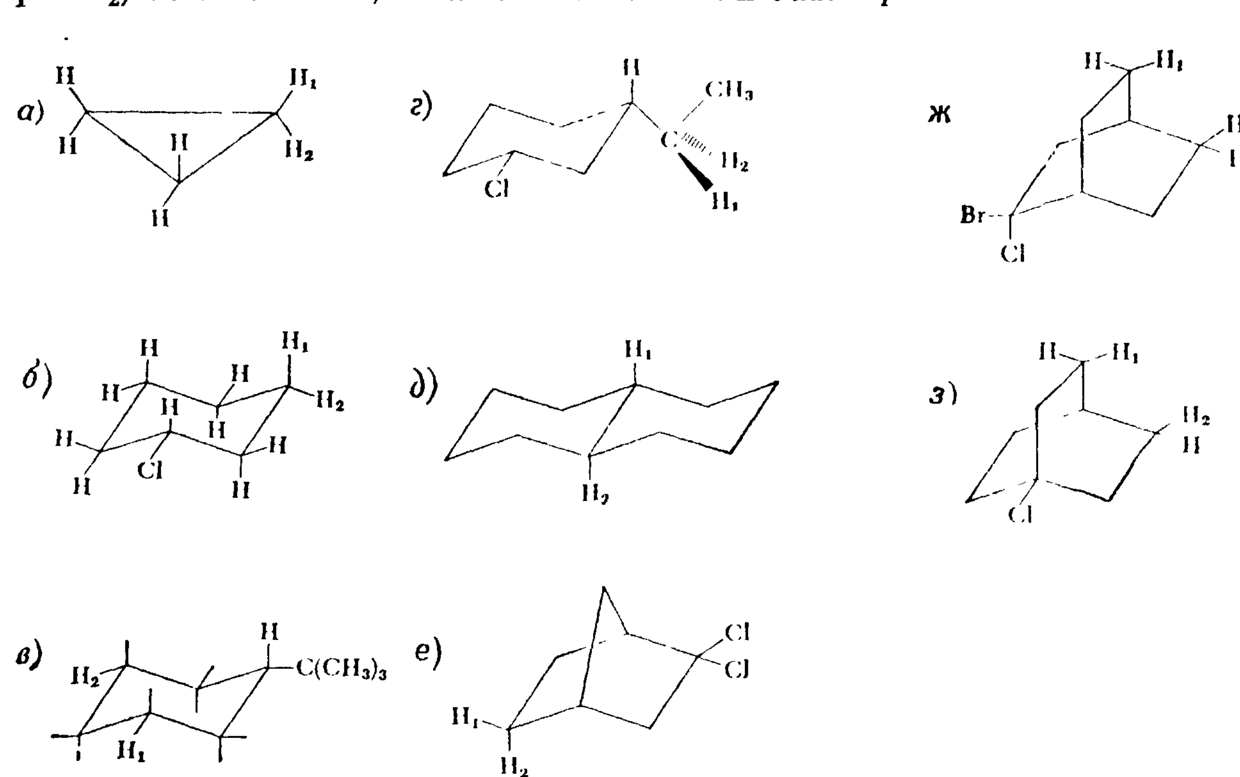
цис-элиминирование

ЗАДАЧИ

26. Используя приведенную ниже нумерацию, укажите атомы водорода, находящиеся а) в *цис*- и б) в *транс*-положении по отношению к H_3.



27. Для каждой из нижеследующих структур укажите, являются ли пары водорода (H_1 и H_2) *идентичными, энантиотопными* или *диастереотопными*.



28. Свободнорадикальное хлорирование бромциклогексана дает ряд монохлоридов. а) Нарисуйте *все* стереоизомеры (пренебрегая конформациями), получающиеся в этой реакции. б) Какие из них симметричны, т. е. имеют центр или плоскость симметрии? в) Какие из них должны иметь различные температуры кипения?

29. Инозиты — природные продукты, найденные во многих живых организмах. а) Используя точечные обозначения, нарисуйте все возможные инозиты. б) Какие из них не способны проявлять оптическую активность?

инозит

30. Микаминоза — продукт расщепления антибиотика магнамицина. На основании изображения, приведенного ниже, нарисуйте его предпочтительную конформацию. Определите абсолютную конфигурацию каждого хирального центра.

микаминоза

31. Свободнорадикальное бромирование оптически активного соединения А дает несколько дибромидов, часть из которых оптически неактивна. Нарисуйте все возможные дибромиды, указав, какие из них оптически активны. Определите абсолютную конфигурацию хиральных центров в симметричных молекулах.

Br

А

32. В результате свободнорадикального бромирования соединения Б образуется несколько монобромпроизводных. Изобразите все возможные продукты монобромирования соединения Б, указав, какие из них можно расщепить на оптические изомеры.

(±)- Cl

Б

33. Соединение В может существовать в двух конформациях. Спектральные данные указывают на сильную внутримолекулярную водородную связь в этом соединении. Объясните это.

OH O O C_6H_5

В

34. При помощи моделей укажите источники напряжения в циклогексане в форме ванны.

35. а) Оцените величину торсионного напряжения в плоском циклопентане. б) Уменьшается ли торсионное напряжение при переходе от плоской формы к складчатой? в) Оцените величину торсионного напряжения в плоском циклобутане и в плоском циклогексане.

36. Было высказано соображение, что поскольку 1,4-диоксан не имеет дипольного момента, он должен существовать в форме кресла. Согласны ли вы с этим? Объясните.

O O

1,4-диоксан

37. *цис*-1,3-Диметилциклопентан более устойчив, чем *транс*-изомер. а) Укажите причину этого. б) Можно ли с помощью газохроматографического анализа монобромпроизводных этих двух соединений идентифицировать, какой стереоизомер *цис*, а какой — *транс*? Объясните.

38. Фенотиазин (I), акридан (II), тиаксантен (III) и тиантрен (IV) образуют скелет многих биологически важных веществ. Все они имеют геометрию, сходную с геометрией 9,10-дигидроантрацена (V). Какова форма центрального кольца соеди-

H N S — I; CH_2 N H — II; CH_2 S — III

S S — IV; CH_2 CH_2 — V; H $CH_2—CH_3$ CH_2 — VI

нений I—V? Предложите предпочтительную конформацию 9-этил-9,10-дигидроантрацена (VI). Модели окажут помощь при решении этой задачи.

39. Предложите способы превращения данных исходных веществ в желаемые продукты. Можно использовать любые необходимые реагенты.

а) → Br б) → CH_3

в) → OH г) →

д) Br → е) Br →

ж) Br, CH_3 → CN, CH_3 з) Br →

и) $N(CH_3)_2$ → к) → OCH_3

40. Один из изомеров 1,2,3,4,5,6-гекхлорциклогексана не подвергается дегидрогалогенированию по E2-механизму. Нарисуйте его структуру. Объясните его инертность.

41. В результате ацетолиза (сольволиз уксусной кислотой) *транс*-4-метоксициклогексилтозилата образуется большое количество *транс*-4-метоксициклогексилацетата. а) Предложите механизм этого превращения. б) Как можно проверить ваш ответ? (Любые необходимые вам реагенты доступны.)

42. Хотя атом иода больше атома хлора, данные табл. 7-3 указывают на то, что конформационные различия (*е* по сравнению с *а*) для этих заместителей в циклогексане практически одинаковы. Объясните этот факт.

43. Согласно данным табл. 7-3, $—CH_3$, $—C_2H_5$ и $—CH(CH_3)_2$ дают практически одну и ту же предпочтительную конформацию замещенного циклогексана. Какова причина этого?

44. Используя данные табл. 7-3 и уравнение $\Delta G = -RT\ln K$, вычислите процентное содержание экваториальных изомеров в следующих соединениях: а) метилциклогек ане, б) изопропилциклогексане, в) фторциклогексане и г) иодциклогексане. Каково роцентное содержание аксиальных изомеров?

45. Объясните следующий порядок изменения реакционноспособности в реакциях S_N1:

циклопропилхлорид (CH_2, CH_2, C(H)(Cl)) < циклобутилхлорид ($CH_2—CH—Cl$, $CH_2—CH_2$) < циклопентилхлорид ($CH_2—CH_2$, $CH_2—CH_2$, $CH—Cl$)

46. *цис*-4-*трет*-Бутилциклогексилиодид взаимодействует с $I^{\ominus}$ быстрее, чем *транс*-изомер, хотя и в том, и в другом случае имеет место замещение галогена по механизму S_N2. Объясните это.

47. Циклопропилбромид реагирует по S_N2-механизму гораздо медленнее, чем циклопентилбромид. Объясните это различие.

48. Соединение **Г** взаимодействует с магнием с образованием устойчивого реактива Гриньяра, а соединение **Д** не дает устойчивого реактива Гриньяра. Объясните этот факт.

Br, Br — Г   Br, Br — Д

49. Сравните влияние увеличения числа метильных групп в декалиновых системах на относительную устойчивость *цис-* и *транс*-изомеров, учитывая число скошенных бутановых взаимодействий для а) *цис*-9-метилдекалина, б) *транс*-9-метилдекалина, в) *цис*-9,10-диметилдекалина и г) *транс*-9,10-диметилдекалина.

50. Свободнорадикальное хлорирование хлорциклогексана дает небольшое количество соединения Е. а) Объясните его образование. б) Какое количество стереоизомеров возможно для структуры Е. в) Изобразите каждый продукт в наиболее устойчивой конформации.

Е

51. Определите соединения, обозначенные буквами в указанной последовательности:

$$\text{пиперидин} \xrightarrow{CH_3I} \text{А} \xrightarrow{KOH} \text{Б} \xrightarrow{CH_3I} \text{В} \xrightarrow[H_2O]{Ag_2O} \text{Г} \xrightarrow[\text{нагревание}]{}$$

$$\rightarrow \text{Д} \xrightarrow{CH_3I} \text{Е} \xrightarrow[H_2O]{Ag_2O} \text{Ж} \xrightarrow[\text{нагревание}]{} CH_2=CH-CH_2-CH=CH_2$$

Брутто-формулы соответствующих промежуточных продуктов:

А: $C_6H_{14}NI$	Д: $C_7H_{15}N$
Б: $C_6H_{13}N$	Е: $C_8H_{18}NI$
В: $C_7H_{16}NI$	Ж: $C_8H_{19}NO$
Г: $C_7H_{17}NO$	

(*Указание*: превращение А → Б является кислотно-основной реакцией.)

52. Сахар D-глюкоза существует главным образом в виде циклической молекулы, называемой D-глюкопиранозой. Можно выделить два различных стереоизомера D-глюкопиранозы: β- и α-формы:

β-D-глюкопираноза α-D-глюкопираноза

а) Являются ли эти формы диастереомерами? Объясните. б) В обеих формах может иметь место инверсия кольца. Изобразите конформации инвертированных колец этих двух форм. в) В каждом наборе укажите, какая конформация должна быть наиболее устойчивой. Объясните ваш ответ.

8. АЛКЕНЫ

8.1. ВВЕДЕНИЕ

Соединения, содержащие двойные или тройные связи, называются *ненасыщенными*, потому что атомы, образующие такие связи, могут, по крайней мере теоретически, присоединить по одному или соответственно по два заместителя. Ненасыщенные соединения, содержащие двойную связь C=C, называются *алкенами* или *олефинами*.

Так как углерод-углеродная π-связь менее прочна (~60 ккал/моль), чем углерод-углеродная σ-связь (~80 ккал/моль), то следует ожидать, что атака реагента будет направлена в первую очередь на π-систему. Более того, поскольку π-связь служит легкодоступным источником электронов, большинство реакций с алкенами начинается с атаки обедненных электронами частиц, таких, как катион, свободный радикал или карбен.

После атаки π-связи электронодефицитной частицей реакция может завершиться расщеплением π-связи и возникновением двух новых σ-связей (т. е. каждый sp^2-гибридизованный атом углерода становится sp^3-гибридизованным).

$$H_2C{=}CH_2 + Br_2 \rightarrow Br{-}CH_2{-}CH_2{-}Br$$

превращение π-связи в две σ-связи

Атака на двойную связь может завершиться разрывом и π-, и σ-связи, например:

$$(CH_3)_2C{=}C(CH_3)_2 + KMnO_4 \xrightarrow[\text{нагревание}]{H_3O^{\oplus}} (CH_3)_2C{=}O \quad O{=}C(CH_3)_2$$

расщепление π- и σ-связей и возникновение двух новых двойных связей

Этим двум типам реакций и посвящена бо́льшая часть настоящей главы.

Поскольку алкены являются предшественниками *полимеров*, в данной главе будет попутно затронут и этот обширный класс соединений. При этом мы ограничимся рассмотрением группы полимеров, обычно называемых «пластическими массами».

8.2. НОМЕНКЛАТУРА

Согласно номенклатуре IUPAC, в качестве основы для названия алкенов выбирают *самую длинную углеродную цепь, содержащую двойную углерод-углеродную связь*. Атомы этой цепи нумеруют в таком порядке, чтобы атом углерода (из двух. связанных двойной связью), находящийся ближе к концу

цепи, получил по возможности меньший порядковый номер. Цепь получает название от названия соответствующего алкана с изменением окончания *ан* на *ен* (или *диен*, *триен* и т. д. в случае полиеновых систем).

$H_3C-CH=CH-CH_2-CH_3$ 2-пентен (а не 3-пентен)

$H_2C=CH_2$ этен

$H_3C-CH=CH-C(Cl)(CH_3)-CH_3$ 4-хлор-4-метил-2-пентен (но не 2-хлор-2-метил-3-пентен)

$H_3C-CH=CH-C(CH_2CH_3)=CH_2$ 2-этил-1,3-пентадиен

$H_2C=CH-CCl=CH_2$ 2-хлор-1,3-бутадиен

$H_2C=C=CH_2$ пропадиен

В названиях циклоалкенов атомы углерода при двойной связи получают наименьший возможный номер:

1-метилциклогексен

3-метилциклогексен (а не 1-метил-2,3-циклогексен)

1,3-диметилциклогексен

Простейшие алкены обычно имеют тривиальные названия; их можно называть и как замещенные *этилена* (этилен — тривиальное название этена).

$H_2C=CHCl$ хлорэтилен

$(NC)_2C=C(CN)_2$ тетрацианэтилен

$H_2C=C(CH_3)CH=CH_2$ изопрен

$H_2C=C=CH_2$ аллен

Функциональные группы, содержащие двойные связи, также имеют иногда соответствующие тривиальные названия:

$H_2C=CH-$ винильная группа

$H_2C=CHCl$ хлористый винил

$H_2C=CH-CH_2-$ аллильная группа

$H_2C=CH-CH_2-OH$ аллиловый спирт

$H_2C=$ метиленовая группа

$H_2C=C(CH_2)_2$ (цикл) метиленциклопропан

$(H)(H_3C)C=$ этилиденовая группа

$C_6H_{10}=CH-CH_3$ этилиденциклогексан

$(H_3C)_2C=$ изопропилиденовая группа

$(H_3C)_2C=C(C_6H_5)_2$ изопропилидендифенилметан

Если оба sp^2-гибридизованных атома углерода двойной связи находятся в циклической системе, то такую двойную связь называют *эндоциклической*; если только один из C_{sp^2}-атомов находится в цикле, то двойная связь называется *экзоциклической*.

соединение с эндоциклической двойной связью

соединение с экзоциклической двойной связью

Ниже показаны три возможных состояния двойной связи в молекулах:

$>C=C<$ или $>C=CH-(CH_2)_n-CH=C<$ *изолированная* двойная связь

$(n \geqslant 1)$

$>C=C=C<$ *кумулированная* двойная связь

$>C=\overset{|}{C}-\overset{|}{C}=C<$ *сопряженная* двойная связь

---

1. Какие из следующих углеводородов содержат sp-гибридизованный атом углерода: а) этен, б) этилен, в) 2-бутен, г) 1,2-пропадиен, д) 1,3-бутадиен?

8.3. ИЗОМЕРИЯ ПРОСТЫХ АЛКЕНОВ

Для простых алкенов характерны три типа изомерии. Один тип изомерии связан с изменением самого углеродного скелета. Второй тип изомерии — изомерия положения двойной связи, при этом характер углеродного скелета не меняется. Третий тип изомерии определяется пространственным расположением заместителей относительно двойной связи, тогда как порядок углеродных атомов скелета и положение двойной связи остаются неизменными. Даже алкеновая система, состоящая всего из четырех атомов углерода, обладает всеми указанными типами изомерии.

БУТЕН. Называя вещество бутеном, мы указываем лишь на то, что оно соответствует формуле C_4H_8, но ничего не говорим о его структуре, так как этой формуле соответствуют все приведенные ниже структуры.

$H_2C=CH-CH_2-CH_3$ 1-бутен

$H_2C=C(CH_3)_2$ 2-метилпропен (изобутилен)

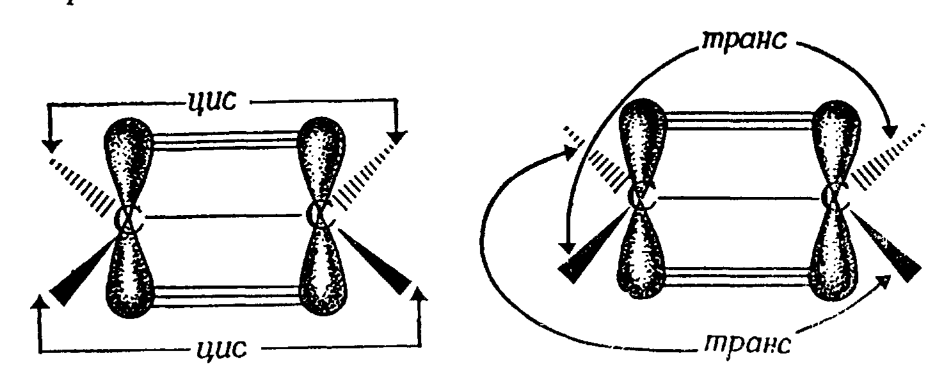
$H_3C(H)C=C(H)CH_3$ *цис*; $H_3C(H)C=C(CH_3)H$ *транс*

2-бутен

1-Бутен и 2-метилпропен являются **структурными изомерами**, т. е. они имеют одну и ту же молекулярную формулу, но разные последовательности связей. 1- и 2-Бутены имеют одинаковый углеродный скелет, но отличаются расположением двойной связи и поэтому также являются структурными

изомерами. Две формы 2-бутена являются **диастереомерами** * друг друга. Существование двух стереоизомеров 2-бутена обусловлено затрудненным вращением вокруг двойной связи.

НОМЕНКЛАТУРА. О заместителях, расположенных по одну сторону от двойной связи, говорят, что они находятся в *цис*-положении относительно друг друга; если они расположены по разные стороны от плоскости двойной связи, то это *транс*-положение.



Термины *цис* и *транс* используются в номенклатуре алкенов для точного обозначения конфигурации относительно двойной связи: сначала выбирают самую длинную цепь, содержащую двойную связь, и к названию этой цепи присоединяют приставку *цис* или *транс* в зависимости от *цис*- или *транс*-расположения элементов цепи относительно друг друга. Ниже приведено несколько примеров.

$(H_3C)(H)C{=}C(CH_3)(H)$ — *цис*-2-бутен

$(H_3C)(H)C{=}C(H)(CH_3)$ — *транс*-2-бутен

$(H_3C)(H)C{=}C(H)(CH_2CH_3)$ — *транс*-2-пентен

$(H_3C)(H)C{=}C(CH_3)(CH_2CH_3)$ — *транс*-3-метил-2-пентен

$(H_3C)(H)C{=}C(CH_2CH_3)(CH_3)$ — *цис*-3-метил-2-пентен

В случае дизамещенного алкена приставка *цис* или *транс* включается в название даже тогда, когда цепь состоит всего из двух атомов углерода, например:

$(H)(Cl)C{=}C(H)(Cl)$ — *цис*-1,2-дихлорэтен

$(Cl)(H)C{=}C(H)(Cl)$ — *транс*-1,2-дихлорэтен

$(H)(O_2N)C{=}C(H)(Cl)$ — *цис*-1-хлор-2-нитроэтен

$(H)(O_2N)C{=}C(Cl)(H)$ — *транс*-1-хлор-2-нитроэтен

К сожалению, этот простой способ обозначения неприменим к таким три- и тетразамещенным алкенам, в которых трудно или невозможно выделить основную углеродную цепь. Например, как определить, какое из приведенных ниже соединений является *цис*-соединением?

$(H_3C)(Br)C{=}C(Cl)(NO_2)$ $\qquad$ $(H_3C)(Br)C{=}C(NO_2)(Cl)$

Для решения подобных вопросов была создана **E**,**Z**-номенклатура. Правила **E**,**Z**-системы следующие:

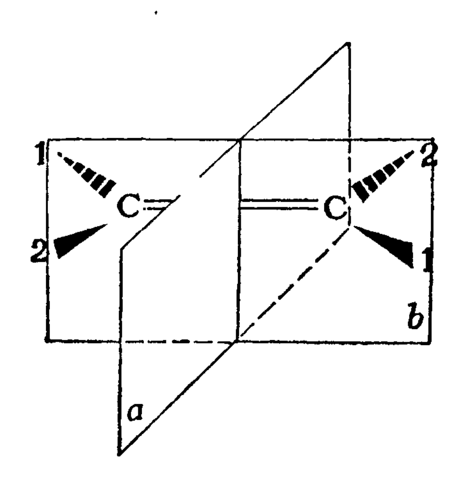
1. Используя систему Кана — Ингольда — Прелога, определяют сначала относительное старшинство заместителей, связанных с двойной связью, и дают им номера по старшинству 1 или 2.

---

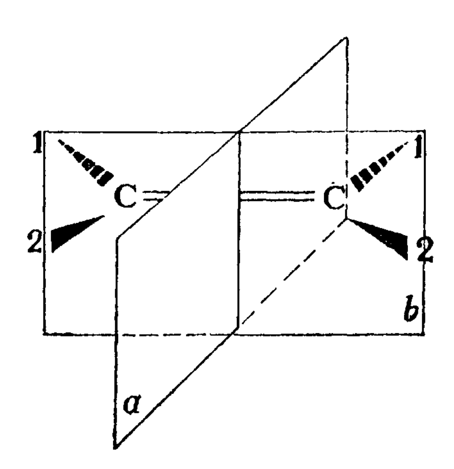
* Этот частный случай диастереоизомерии называется **геометрической изомерией**.

2. Если две наиболее старшие группы расположены по одну сторону от плоскости π-связи, то конфигурация заместителей обозначается символом Z, если же эти группы находятся по разные стороны от плоскости π-связи, то конфигурацию обозначают символом E.

Ниже даны примеры, в которых номера 1 и 2 обозначают старшинство, определенное по R,S-системе. Плоскостью *a* разделяют два атома углерода по старшинству, а плоскость *b* служит для отнесения E,Z.



общее представление о E- и Z-алкенах



E-конфигурация

Z-конфигурация

(1) H_3C(2) H >C=C< H (2) CH_3 (1)

(E)-2-бутен

(1) H_3C(2) H >C=C< CH_3 (1) H (2)

(Z)-2-бутен

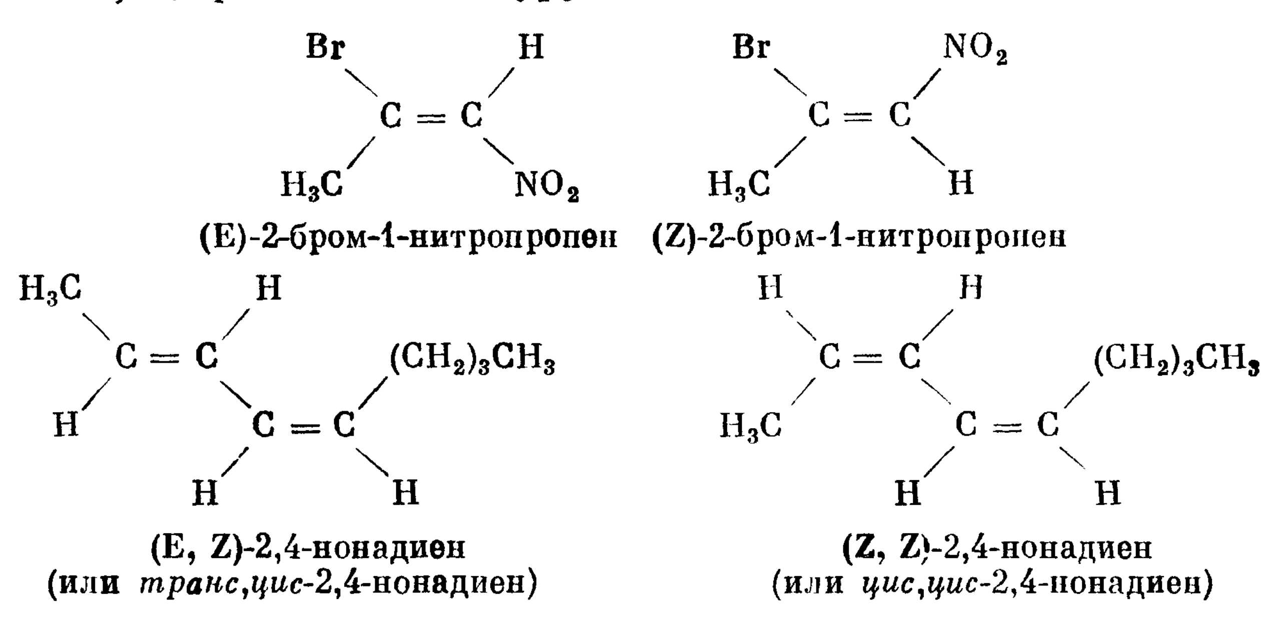
(1) H_3C(2) H >C=C< CH_3 (2) CO_2H (1)

(E)-2-метил-2-бутеновая кислота

(1) H_3C(2) H >C=C< CO_2H (1) CH_3 (2)

(Z)-2-метил-2-бутеновая кислота

Эта система применима и к алкенам, для которых используется *цис,транс*-терминология. Благодаря своей универсальности E,Z-система постепенно вытесняет *цис,транс*-номенклатуру.



(E)-2-бром-1-нитропропен (Z)-2-бром-1-нитропропен

(E, Z)-2,4-нонадиен (или *транс,цис*-2,4-нонадиен)

(Z, Z)-2,4-нонадиен (или *цис,цис*-2,4-нонадиен)

---

2. Назовите следующие соединения. Используйте E,Z-систему для определения конфигурации.

а) CH_3, CF_3 >C=C< C_2H_5, CH_3

б) 1-хлор-2-метилциклогексен: кольцо с заместителями CH_3 и Cl

в) 1-изопропил-2,3,3-триметил... (структурная формула: $CH(CH_3)_2$, CH_3, CH_3, CH_3 при шестичленном цикле)

г) $CH_2{=}CH$ и $CH{=}CH_2$ при $C = C$, заместители H и CH_3:

$$\begin{array}{ccc} CH_2{=}CH & & CH{=}CH_2 \\ & C = C & \\ H & & CH_3 \end{array}$$

д) циклогексан с экзоциклической связью $={C(CH_3)_2}$

8.4. ОТНОСИТЕЛЬНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ИЗОМЕРНЫХ АЛКЕНОВ

Устойчивость алкенов возрастает по мере увеличения степени алкилирования при двойной связи (разд. 6.3):

$$R_2C{=}CR_2 > R_2C{=}CHR > R_2C{=}CH_2, RCH{=}CHR > RCH{=}CH_2$$

устойчивость алкенов

Что же можно сказать об устойчивости геометрических изомеров, таких, как *цис-* и *транс*-2-бутены, у которых степень замещения при двойной связи

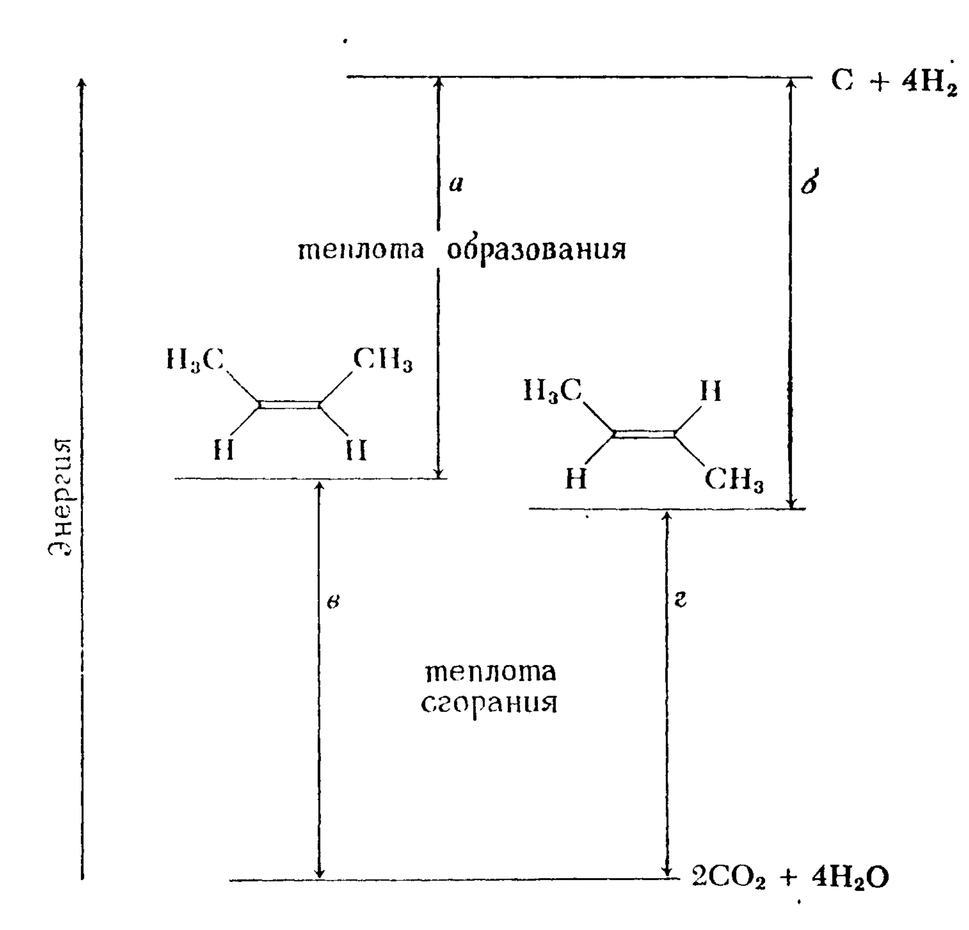


Рис. 8-1. Теплоты сгорания *цис-* и *транс*-2-бутенов.

Величины *а*, *б*, *в* и *г* положительные, так как они равны — ΔH для соответствующих реакций, и обе реакции (образование вещества из атомов и сгорание) экзотермические (т. е. имеют отрицательную величину ΔH); *а* = 1,39 ккал/моль, *б* = +2,34 ккал/моль.

одинакова? Количественная оценка устойчивости таких изомеров может быть получена на основании теплот сгорания и теплот гидрирования алкенов.

ТЕПЛОТЫ СГОРАНИЯ. Поскольку *цис-* и *транс*-2-бутены являются диастереомерами, они должны отличаться по своим химическим и физическим свойствам, а также по энергии основного состояния. Одним из способов определения их относительной устойчивости является окисление их до CO_2 и H_2O; более устойчивый алкен должен иметь при этом меньшую теплоту сгорания (рис. 8-1). Теплота сгорания *цис*-2-бутена составляет 647,81 ккал/моль,

а для *транс*-изомера она равна 646,81 ккал/моль. Хотя эти величины очень близки, *транс*-изомер устойчивее примерно на 1 ккал/моль.

ТЕПЛОТЫ ГИДРИРОВАНИЯ. Более удобным способом определения относительной устойчивости алкенов является измерение *теплоты гидрирования* (т. е. количества тепла, выделяющегося при гидрировании 1 моля алкена до соответствующего алкана). Этот способ имеет преимущества

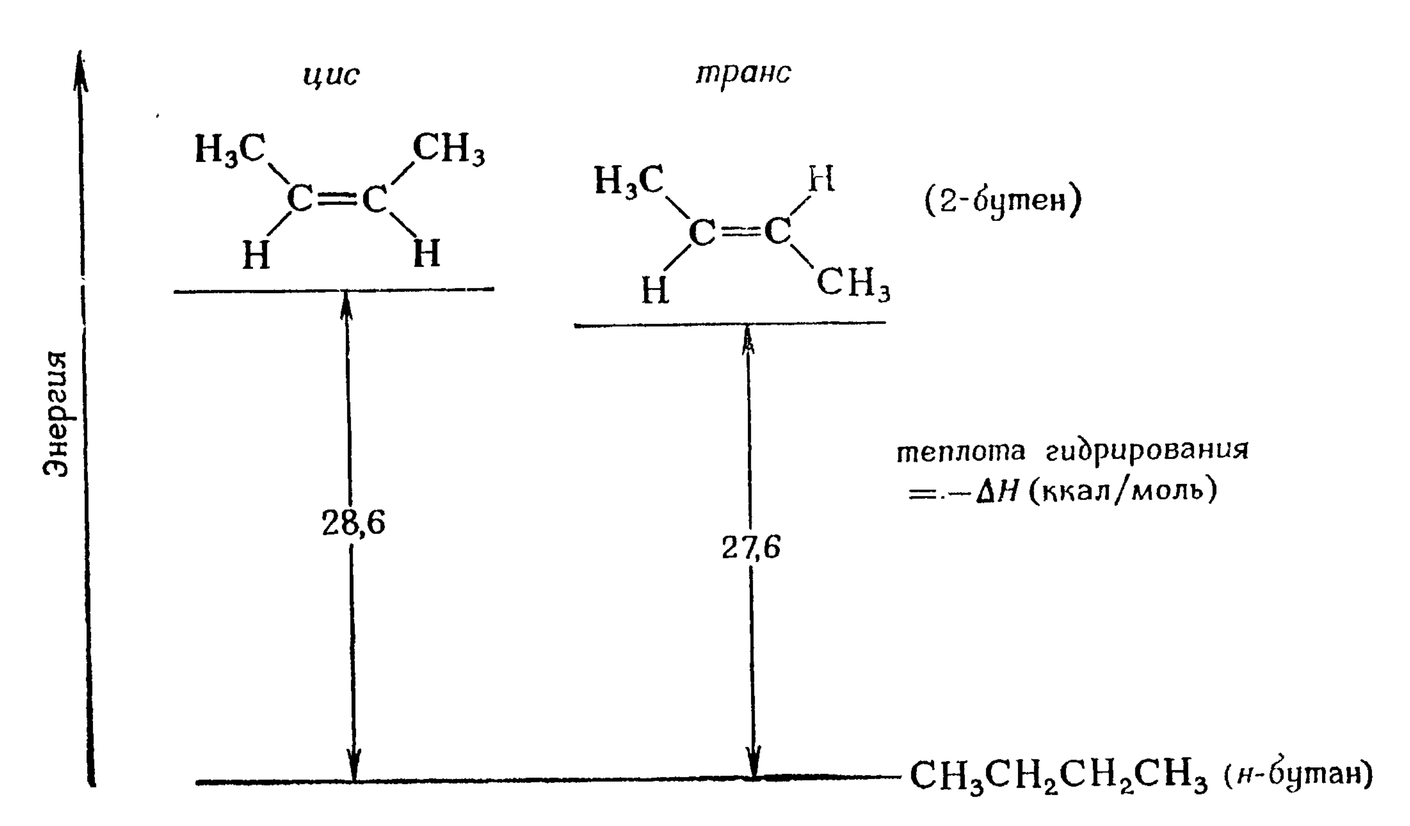


Рис. 8-2. Теплоты гидрирования *цис*- и *транс*-2-бутенов.

При восстановлении *транс*-2-бутена выделяется на 1 ккал/моль меньше, чем при восстановлении *цис*-изомера; следовательно, *транс*-изомер устойчивее на 1 ккал/моль.

по сравнению с определением теплоты сгорания, поскольку в последнем приходится измерять весьма малые расхождения в больших величинах теплот сгорания.

$$>C=C< + H_2 \rightarrow H-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-H + \text{теплота}$$

Для того чтобы определить относительную устойчивость алкенов по их теплотам гидрирования, нет необходимости знать механизм этого гидрирования. *Единственное необходимое условие — чтобы оба алкена гидрировались до одного и того же алкана.* В равных условиях разность теплот гидрирования двух алкенов и представляет собой разницу в энергетическом состоянии этих алкенов (рис. 8-2).

Данные по теплотам гидрирования, приведенные в табл. 8-1, свидетельствуют о большей устойчивости *транс*-2-бутена по сравнению с *цис*-2-бутеном и, более того, показывают, что здесь мы имеем дело с небольшими расхождениями в довольно малых величинах, что обеспечивает бóльшую досто-

цис　　　　　　　　транс

Таблица 8-1

Теплоты гидрирования алкенов

Алкен	Теплота гидрирования (−ΔH), ккал/моль
$CH_3-CH=CH_2$	30,1
$CH_3CH_2-CH=CH_2$	30,3
$CH_3-CH=CH-CH_3$	28,6 (*цис*) 27,6 (*транс*)
$(H_3C)_2C=CH_2$	28,4
$(H_3C)_2C=CH(CH_3)$	26,9
циклопентен	26,9
циклогексен	28,6

верность полученных результатов. За несколькими исключениями, в целом *транс*-алкены более устойчивы, чем соответствующие *цис*-изомеры. Этот факт объясняется неблагоприятными стерическими взаимодействиями в *цис*-алкенах.

Исключением из этого общего положения является небольшая группа циклоалкенов, для которых известны только *цис*-изомеры. Циклооктен — наименьший циклоалкен, который уже может существовать и в *цис*- и в *транс*-форме, причем его *транс*-изомер значительно менее устойчив, чем *цис*-изомер (разность их теплот гидрирования составляет около 10 ккал/моль).

цис-циклооктен *транс*-циклооктен

---

3. Почему нельзя определить относительную устойчивость циклопентена и циклогексена по их теплотам гидрирования?

8.5. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ДВОЙНЫХ СВЯЗЕЙ

КОНЦЕПЦИЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ И ОКИСЛЕНИЯ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ОРГАНИЧЕСКИМ СОЕДИНЕНИЯМ. Из предыдущих курсов химии вы уже знаете, что понятие «окисление» связано всегда с потерей электронов,

а восстановление означает обогащение электронами. Изменение степени окисления или восстановления в неорганической химии легко определяется по изменению окислительного числа, например:

$$Mg \rightarrow Mg^{2\oplus} + 2e^{\ominus} \text{ (окисление)}$$
$$F_2 + 2e^{\ominus} \rightarrow 2F^{\ominus} \text{ (восстановление)}$$

Такой подход к большинству органических соединений неприменим. Почему? Потому что в превращениях затрагиваются ковалентные связи, и перед химиком всегда встает вопрос: каких электронов, участвующих в ковалентной связи, коснулось это превращение —«собственных» электронов данного атома или связанных с ними? Современное определение степени окисления основано на понятии электроотрицательности элементов. Чтобы преодолеть трудности терминологии, мы также будем определять «принадлежность» электронов на основании электроотрицательности элементов.

Так как большинство гетероатомов (например, O, N, S, Br) являются более электроотрицательными, чем углерод, любой гетероатом, связанный с атомом углерода, фактически понижает степень окисления последнего. Каждый атом водорода, будучи менее электроотрицательным, чем атом углерода, напротив, повышает степень окисления атома углерода, с которым он связан. Атом углерода, связанный с другим атомом углерода, никоим образом не влияет на степень окисления последнего. Вклад кратных связей подсчитывается согласно порядку связи (например, для C=O вклад атома кислорода оценивается как +2). Напомним, что в конечном счете алгебраическая сумма окислительных чисел в молекуле равна нулю.

Ниже приведены степени окисления атомов в некоторых молекулах:

$H_3\overset{-4}{C}H$ $CH_3\overset{-3}{C}H_2H$ $H\overset{-1}{C}(CH_3)_3$

$H_2\overset{-2}{C}H{-}O{-}H$ $H{-}\overset{0}{C}H{=}O$ $H_2\overset{-2}{C}{=}\overset{-1}{C}H{-}\overset{-3}{C}H_3$ различные степени окисления

$H_2\overset{-2}{C}H{-}Cl$ $H{-}\overset{-1}{C}{\equiv}C{-}H$ $H{-}\overset{+2}{C}({=}O){-}O{-}H$

Рассматривая с этой точки зрения реакцию гидрирования алкена, мы видим, что здесь углерод *восстанавливается*, а молекулярный водород окисляется, поэтому реакция алкена с водородом обычно называется восстановлением:

$$H_2\overset{-2}{C}{=}\overset{-2}{C}H_2 + H_2 \rightarrow H_3\overset{-3}{C}{-}\overset{-3}{C}H_3$$

---

4. Определите окислительное число каждого атома в следующих соединениях:

а) пропен
б) 1-бутен
в) *цис*-2-бутен
г) 1-хлор-2-бутен
д) (E)-2-хлор-2-бутен
е) 1,1-дихлорпропан
ж) уксусная кислота (CH_3CO_2H)
з) метантиол (CH_3SH)

5. Обычно говорят, что превращение спирта ($R - CH_2OH$) в альдегид ($R - CHO$) представляет собой окисление *и* что окисление альдегида приводит к карбоновой кислоте ($R - CO_2H$). Эти взаимопревращения действительно являются примерами реакции окисления. Определите, какой атом (или атомы) подвергаются окислению во всех этих реакциях.

ГЕТЕРОГЕННОЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ. Этен и другие алкены в обычных условиях не реагируют с газообразным водородом вследствие высокой энергии активации $E_{акт}$ процесса присоединения. Однако в присутствии *катализаторов*, которые понижают энергию активации процесса, алкены могут легко гидрироваться до алканов. Теплота гидрирования в присутствии катализатора остается такой же, как и без катализатора, изменяется лишь $E_{акт}$ (рис. 8-3). Правда, понижение $E_{акт}$ приводит

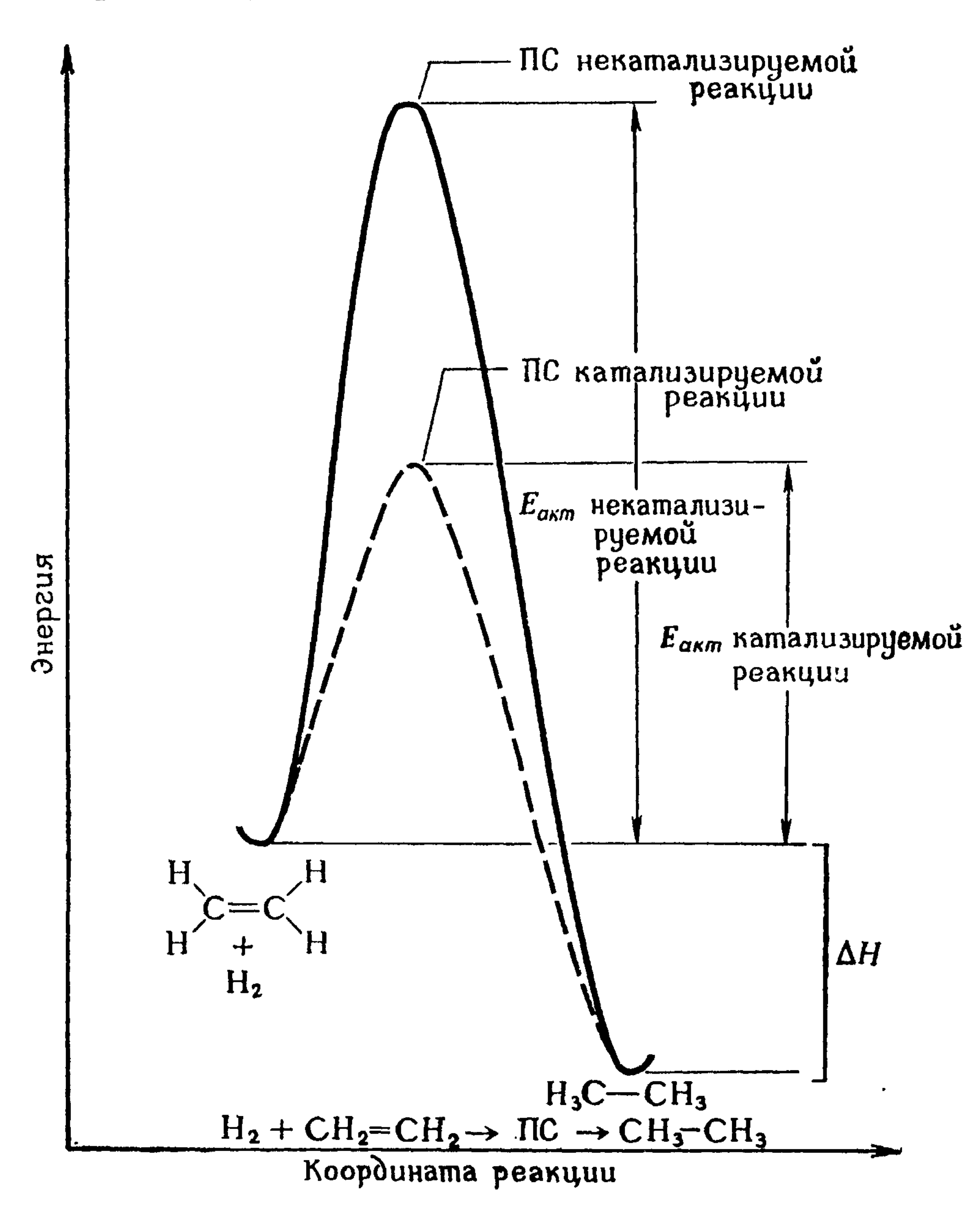


Рис. 8-3. Энергетический профиль гидрирования двойной связи — эффект катализатора.

к возрастанию в равной мере скоростей обеих реакций — и прямой, и обратной. *Катализ способствует более быстрому установлению равновесия между исходным соединением и конечным продуктом.*

Обычно в качестве катализаторов гидрирования применяют тонкоизмельченные металлы: платину, палладий, рутений, родий и никель. Эти металлы нерастворимы в органических растворителях, и катализ ими осуществляется *гетерогенно*. Среди этих катализаторов наиболее известны *катализатор Адамса* и *никель Ренея*. Катализатор Адамса представляет собой тонкоизмельченную платину (ее называют также *платиновой чернью*, получаемой восстановлением оксида платины водородом in situ, т. е непосредственно в реакционном сосуде); гидрирование обычно проводят при низком давлении (1—2 атм). Никель Ренея получают обработкой никель-алюминиевого сплава едким натром (последний взаимодействует с алюминием, и выделяется водород); таким образом, он представляет собой тонкоизмельченный никель, насыщенный водородом *. Несмотря на то что никель Ренея гораздо менее

* Полного выщелачивания алюминия при этом достичь не удается, а катализатор представляет собой своеобразную трехмерную пористую структуру (скелетный катализатор). — *Прим. ред.*

активен, чем платина или палладий, его часто используют для гидрирования при низком давлении.

Общая схема реакции:

$$\rangle C=C\langle + H_2 \xrightarrow{Pt} -\overset{H}{\underset{|}{C}}-\overset{H}{\underset{|}{C}}-$$

Пример:

$$(H_3C)_2C=CH_2 \xrightarrow[1\ атм\ H_2]{Pt,\ 25°\ C} CH_3-\overset{CH_3}{\underset{H}{C}}-CH_3$$

В процессах гетерогенного катализа водород связывается с поверхностью катализатора и далее присоединяется по двойной связи, как показано схематически на рис. 8-4. Механизм процесса таков, что оба атома водорода

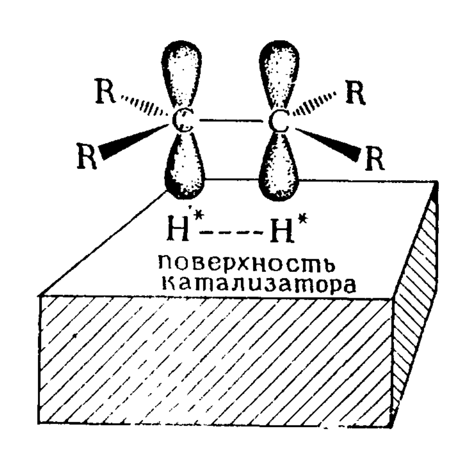


Рис. 8-4. Схематическое изображение каталитического гидрирования.

H* - - - H* изображает водород, адсорбированный поверхностью катализатора; в результате адсорбции водород «активируется» как восстановитель.

присоединяются с одной стороны π-системы алкена, т. е. происходит *цис-присоединение* (или *син-присоединение*). Так, например, каталитическое гидрирование 1,2-диметилциклогексена приводит, в основном, к *цис*-1,2-диметилциклогексану (см. задачу 58).

$$\text{1,2-диметилциклогексен} \xrightarrow[1\ атм,\ Pt^0]{H_2,\ 25°C} \text{цис-1,2-диметилциклогексан}$$

ДЕГИДРИРОВАНИЕ.

$$H-\underset{|}{\overset{|}{C}}-\underset{|}{\overset{|}{C}}-H \xrightarrow[нагревание]{Pt,\ N_2} \rangle C=C\langle + H_2 \quad \text{дегидрирование}$$

Каталитическое гидрирование обычно осуществляется в избытке водорода, что замедляет обратный процесс *де*гидрирования. Нужно отметить, что процесс дегидрирования очень важен при переработке нефти. Некоторые виды нефти богаты циклоалканами, особенно метилциклопентаном, 1,2-диметилциклопентаном, циклогексаном и метилциклогексаном. Эти циклоалканы, называемые также *нафтенами*, в процессе очистки нефти специально изомеризуют и дегидрируют до ароматических углеводородов (они подробно обсуждаются в гл. 15 и 16), которые имеют большое промышленное значение.

Процесс *каталитического риформинга* получил широкое промышленное распространение.

$$\text{метилциклогексан} \xrightarrow[560^\circ C,\ 10-40\ атм]{Mo_2O_3 \cdot Al_2O_3} \text{толуол} + 3H_2$$

метилциклогексан (алифатическое соединение)

толуол (ароматическое соединение)

---

6. Если циклогексан длительное время взаимодействует с дейтерием в присутствии платинового катализатора, то образуется небольшое количество пердейтероциклогексана C_6D_{12}. Как он образуется? (*Указание*: выражение «пердейтеро» означает, что все протоны заменены на дейтроны.)

7. а) Каков продукт каталитического гидрирования каждого из следующих веществ? б) Какие продукты при этом получатся, если водород заменить на дейтерий?

а) 1-бутен	г) (E)-2-пентен
б) *транс*-2-бутен	д) (Z)-2-пентен
в) *цис*-2-бутен	е) циклогексен

ГОМОГЕННОЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ. Гидрирование в присутствии металлических катализаторов имеет некоторые недостатки, так как иногда при этом происходит изомеризация алкенов и (или) разрыв углерод-углеродных простых связей. За последнее десятилетие большое развитие получило гомогенное каталитическое гидрирование, особенно благодаря работам Уилкинсона *. Создана группа катализаторов гидрирования, обладающих весьма ценными свойствами: они растворимы в органических растворителях и не вызывают перегруппировок или разложения исходных алкенов. Столь интенсивное развитие химии каталитического гидрирования явилось результатом больших успехов и синтетической *органической* химии, и новых исследований в *неорганической* химии.

Лучше всего зарекомендовали себя в качестве катализаторов **гомогенного** гидрирования комплексы хлоридов родия или рутения с трифенилфосфином $(C_6H_5)_3P$, а именно хлорид *трис*-(трифенилфосфин)родия $[(C_6H_5)_3P]_3RhCl$ и гидрохлорид *трис*-(трифенилфосфин)рутения $[(C_6H_5)_3P]_3RuClH$. Чаще применяется родиевый комплекс, который легко получить при взаимодействии хлорида родия(III) с трифенилфосфином:

$$RhCl_3 + 3(C_6H_5)_3P \xrightarrow[\text{нагревание}]{\text{этанол}} [(C_6H_5)_3P]_3RhCl$$

Родиевый комплекс может использоваться для гидрирования изолированной углерод-углеродной двойной связи при обычных давлениях и температурах.

Общая схема реакции:

$$\rangle C=C\langle + H_2 \xrightarrow[\text{бензол}]{[(C_6H_5)_3P]_3RhCl} -\overset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}-\overset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}-$$

---

* Г. Уилкинсон получил Нобелевскую премию по химии в 1973 г.

Пример:

$$\text{циклогексадиен} + H_2 \xrightarrow[\text{бензол}]{[(C_6H_5)_3P]_3RhCl} \text{циклогексен}$$

Легкость восстановления зависит от степени замещения при двойной связи: три- и тетразамещенные двойные связи гидрируются медленнее, чем моно- и дизамещенные. Благодаря этому становится возможным селективное восстановление веществ, содержащих оба типа двойных связей, как, например, при восстановлении карвона и линалоола — двух веществ растительного происхождения. Мы видим на примере карвона, что кетоны ($R_2C=O$) в этих условиях не реагируют с водородом.

$$\text{карвон} \xrightarrow[\text{бензол}]{H_2/[(C_6H_5)_3P]_3RhCl}$$

(+)-карвон и (—)-карвон—душистые вещества тмина и мяты

$$\text{линалоол} \xrightarrow[\text{бензол}]{H_2/[(C_6H_5)_3P]_3RhCl}$$

Присоединение водорода в присутствии катализатора Уилкинсона происходит в *цис*-положение; восстановление *цис*-2-бутена дейтерием приводит к *мезо*-2,3-дидейтеробутану.

$$\text{цис-2-бутен} \xrightarrow[\text{бензол}]{D_2/((C_6H_5)_3P)_3RhCl} \text{мезо-2,3-дидейтеробутан}$$

цис-2-бутен

мезо-2,3-дидейтеробутан

Родиевый катализатор имеет существенный недостаток: при восстановлении алкена, содержащего альдегидную группу (—CHO), альдегид *декарбонилируется*, т. е. RCHO превращается в RH + CO. Например, коричный альдегид в присутствии катализатора Уилкинсона превращается в стирол:

$$C_6H_5-CH=CH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H \xrightarrow[\text{бензол}]{[(C_6H_5)_3P]_3RhCl} C_6H_5-CH=CH_2+CO$$

коричный альдегид — стирол

8. Напишите формулы веществ, которые при гомогенном каталитическом гидрировании дадут следующие продукты:

а) $CH_3CH_2CH_3$ д) *мезо*-$CH_3CHDCHDCH_3$
б) $CH_3CH_2CH_2CH_3$ е) D,L-$CH_3CHDCHDCH_3$
в) $(CH_3)_2CHCH_2CH_3$ ж) метилциклогексан
г) $(CH_3)_3CCH_2CH_2CH_3$ з) этилциклогексан

ВОССТАНОВЛЕНИЕ С ПОМОЩЬЮ ДИИМИДА. Гидразин N_2H_4 (известный как компонент первых жидких ракетных топлив) окисляется пероксидом водорода в присутствии ионов Cu^{2+} в диимид N_2H_2 *:

$$\underset{\text{гидразин}}{H_2N-NH_2} + H_2O_2 \xrightarrow{Cu^{2\oplus}} \underset{\text{диимид}}{HN{=}NH} + H_2O$$

Диимид неустойчив и в отсутствие алкена разлагается на H_2 и N_2. Однако если диимид получать в присутствии алкена, то двойная связь алкена восстанавливается и выделяется азот. Такое восстановление протекает через циклический активированный комплекс, и происходит *цис*-присоединение, как и в случае каталитического гидрирования.

$$\text{1,2-диметилциклопентен}\cdot(HN{=}NH) \rightarrow \text{цис-1,2-диметилциклопентан} + N_2$$

восстановление 1,2-диметилциклопентена диимидом

9. Предложите эксперимент в доказательство того, что для восстановления изолированной двойной связи достаточно только одной молекулы диимида.

10. Нарисуйте орбитальную схему диимида, показав углы между связями, неспаренные электроны и т. д. Какова гибридизация атома азота в этом соединении? Было показано, что из двух возможных изомеров диимида только один способен восстанавливать алкены. Объясните причину этого явления.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЧЕРЕЗ ОРГАНОБОРАНЫ. При взаимодействии эфирата фторида бора(III) [раствор BF_3 в диэтиловом эфире, содержащий BF_3 в виде $F_3\overset{\ominus}{B}-\overset{\oplus}{O}(C_2H_5)_2$] с комплексными гидридами металлов выделяется очень токсичный газ диборан B_2H_6. Чаще всего для этих целей используют алюмогидрид лития $LiAlH_4$ и борогидрид натрия $NaBH_4$.

$$3LiAlH_4 + 4BF_3 \longrightarrow 2B_2H_6 + 3LiAlF_4 \quad \textbf{образование диборана}$$

$$B_2H_6 + 2CH_3CH_2OCH_2CH_3 \longrightarrow 2H_3\overset{\ominus}{B}-\overset{\oplus}{O}(C_2H_5)_2 \quad \textbf{реакция с растворителем}$$

Диборан легко присоединяется к алкенам, образуя алкилбораны; процесс этот называется *гидроборированием*.

Гидроборирование:

$$6\ \rangle C{=}C\langle + B_2H_6 \xrightarrow{\text{ТГФ}} 2\left(H-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\right)_3 B$$

алкилборан

* Удобным способом генерирования диимида и, следовательно, восстановления органических веществ является взаимодействие гидразингидрата с никелем Ренея.— *Прим. ред.*

Например, при реакции этилена с дибораном образуется триэтилборан:

$$6\ H_2C{=}CH_2 + B_2H_6 \rightarrow 2\ (CH_3CH_2)_3B$$

этилен диборан триэтилборан

Если алкен несимметричен, бор присоединяется к наименее замещенному атому углерода. Например, присоединение диборана к пропену дает продукт, в котором атом бора связан с концевым атомом углерода.

Общая схема реакции:

$$6\ RHC{=}CH_2 + B_2H_6 \rightarrow 2\left(H{-}\underset{H}{\overset{R}{C}}{-}\underset{H}{\overset{H}{C}}{-}\right)_3B$$

Пример:

$$6\ H_3C{-}HC{=}CH_2 + B_2H_6 \rightarrow 2\left(H{-}\underset{H}{\overset{CH_3}{C}}{-}\underset{H}{\overset{H}{C}}{-}\right)_3B$$

Чрезвычайно ценный промежуточный продукт * этой реакции — алкилборан подвергается большому числу превращений (см. «Предметный указатель»); например, он образует алканы при взаимодействии с карбоновой кислотой RCO_2H.

Поскольку карбоновые кислоты в данной реакции более активны, чем минеральные (например, HCl), можно считать, что процесс проходит через циклический активированный комплекс.

Схема реакции:

$$\left(H{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\right)_3B + 2RCO_2H \xrightarrow{\text{нагревание}} 3H{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}H + (R\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}O)_3B$$

Механизм:

$$\rightarrow H{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}H + O{=}C(R){-}O{-}B\langle$$

Присоединение диборана по двойной связи осуществляется в *цис*-положение, и последующее превращение связи C—B в связь C—H происходит с сохранением конфигурации. Следовательно, гидроборирование, сопровождаемое кислотным гидролизом, дает исключительно продукты *цис*-присоеди-

* Большей частью наших сведений об органоборанах мы обязаны исследованиям Г. Брауна.

нения водорода.

$$\text{1,2-дидейтероциклопентен} \xrightarrow{B_2H_6} \xrightarrow{CH_3CH_2CO_2H} \text{цис-1,2-дидейтероциклопентан}$$

1,2-дидейтероциклопентен — *цис*-1,2-дидейтероциклопентан

---

11. Как вы можете установить, что при восстановлении алкенов дибораном в присутствии карбоновой кислоты один атом водорода заимствуется от диборана, а другой — от кислоты?

Гидроборкрование. Диборан является представителем группы борогидридов. Эти соединения построены весьма сложно; за свои исследования строения этих соединений У. Липскомб удостоен Нобелевской премии по химии.

Нам неизвестно такое соединение, как боран BH_3. Это, несомненно, объясняется тем, что атом бора в таком боране имел бы только 6 внешних электронов. Несмотря на это, химики часто пишут диборан как BH_3 при объяснении механизма присоединения его к алкенам. Мы также будем записывать сокращенно диборан B_2H_6 как BH_3, и это сокращение вполне корректно, поскольку в эфире и других растворителях, представляющих собой основания Льюиса, диборан должен существовать в виде комплекса BH_3 с растворителем.

Общая схема реакции:

$$B_2H_6 + 2ROR \rightarrow 2\ R_2\overset{\oplus}{O}-\overset{\ominus}{B}H_3$$

Пример:

$$B_2H_6 + 2\ (\text{ТГФ}) \rightarrow 2\ (CH_2)_4\overset{\oplus}{O}-\overset{\ominus}{B}H_3$$

тетрагидрофуран (ТГФ)

Процесс гидроборирования включает три стадии. На первой стадии диборан реагирует с алкеном, образуя моноалкилборан:

$$>C=C< + BH_3 \rightarrow H-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-BH_2$$

моноалкилборан

Моноалкилборан содержит еще две связи B—H, каждая из которых может также присоединиться к двойной связи. Это последовательное присоединение происходит в две стадии: сначала образуется диалкилборан, а затем триалкилборан:

$$H-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-BH_2 + >C=C< \rightarrow \left(H-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\right)_2 B-H \xrightarrow{>C=C<} \left(H-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\right)_3 B$$

моноалкилборан — диалкилборан — триалкилборан

В случае несимметричного алкена бор на каждой стадии связывается с наименее замещенным атомом углерода при двойной связи. Это показано ниже на примере взаимодействия пропена с дибораном:

$$CH_3-CH=CH_2 \xrightarrow{BH_3} CH_3CH_2CH_2-BH_2 \xrightarrow{CH_3CH=CH_2}$$

$$\longrightarrow (CH_3CH_2CH_2)_2BH \xrightarrow{CH_3CH=CH_2} (CH_3CH_2CH_2)_3B$$

трипропилборан

Такое направление присоединения можно проще всего объяснить факторами стерического контроля. Другими словами, так как атом бора больше атома водорода, он связывается с наименее пространственно затрудненным атомом углерода.

Этому факту можно дать и электронное объяснение. Для этого изобразим присоединение диборана к алкену как одностадийный процесс:

$$>C=C< \;+\; H-BH_2 \rightarrow \left[-\overset{|}{C}\cdots\cdots\overset{|}{C}- \;;\; H\cdots\cdots B(H)-H \right] \rightarrow -\overset{|}{C}-\overset{|}{C}- \;(H)\;(BH_2)$$

активированный комплекс

Если связь углерод — бор образуется легко и прежде, чем связь углерод — водород, то на одном из атомов углерода при двойной связи должен возникнуть некоторый положительный заряд. В то же время на атоме бора возникает некоторый отрицательный заряд; следовательно, в какой-то момент реакции алкен становится подобен карбокатиону.

$$-\overset{\delta+}{C}\cdots C- \;;\; H\cdots\overset{\delta-}{B}-$$

Далее, вступая в связь с наименее замещенным атомом углерода при двойной связи, атом бора дает возможность другому, более замещенному углеродному атому получить положительный заряд (А):

$$CH_3-\overset{\delta+}{C}H\cdots CH_2 \;\; (H\cdots\overset{\delta-}{B}H_2) \qquad CH_3-CH\cdots\overset{\delta+}{C}H_2 \;\; (H_2\overset{\delta-}{B}\cdots H)$$

А Б

Это приводит к более устойчивому активированному комплексу, который подобен катиону. Поскольку он имеет меньшую энергию, чем активированный комплекс Б, его образование требует более низкой энергии $E_{акт}$. И присоединение в таком направлении будет происходить быстрее, чем через активированный комплекс Б. Результатом этого оказывается присоединение бора к менее замещенному атому углерода, что и наблюдается в действительности!

Если возникают трудности при изображении зарядов в активированном комплексе, последний можно представить как резонансный гибрид двух структур, показанных ниже. Структура с разделенными зарядами, в кото-

рой отрицательный заряд сосредоточен на электронодефицитном атоме бора, объясняет и распределение зарядов в гибридной структуре, т. е. в активированном комплексе.

$$CH_3-\underset{\substack{H-B-H\\ |\\ H}}{\overset{H}{C}}=\overset{H}{C}-H \longleftrightarrow CH_3-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{\substack{B-H\\ |\\ H}}{\overset{H}{C}}-H \longleftrightarrow CH_3-\overset{H}{C}^{\oplus}-\underset{\substack{H-B^{\ominus}-H\\ |\\ H}}{\overset{H}{C}}-H$$

8.6. РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ К ДВОЙНЫМ СВЯЗЯМ

Многие реакции присоединения к алкенам начинаются с атаки катионом или положительно заряженным концом поляризованной связи π-электронов двойной связи, после чего следует атака нуклеофилом образовавшегося карбокатиона:

$$>C=C< + \overset{\delta+}{E}-\overset{\delta-}{Nu} \rightarrow E-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}^{\oplus} + Nu^{\ominus}: \quad \text{атака электрофилом } E^{\oplus}$$

$$E-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}^{\oplus} + Nu^{\ominus}: \rightarrow E-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-Nu \quad \text{атака нуклеофилом } Nu^{\ominus}$$

В дальнейшем мы рассмотрим ряд реакций, в основе которых лежит *электрофильное присоединение*. Прежде всего мы остановимся на реакциях присоединения галогенов к алкенам.

ПРИСОЕДИНЕНИЕ ГАЛОГЕНА К ДВОЙНОЙ СВЯЗИ — МЕХАНИЗМ. Алкены реагируют с растворами Br_2 или Cl_2 (I_2 значительно менее активен) в инертном растворителе (например, в тетрахлориде углерода), образуя вицинальные дигалогениды.

Общая схема реакции:

$$\underset{\text{алкен}}{>C=C<} + X_2 \rightarrow \underset{\text{вицинальный дигалогенид}}{X-\overset{|}{C}-\overset{|}{C}-X}, \quad \text{где } X=Cl, Br$$

Примеры:

$$\underset{\text{пропен}}{CH_3CH=CH_2} + Br_2 \xrightarrow[25^\circ C]{CCl_4} \underset{\text{1,2-дибромпропан}}{CH_3CHBrCH_2Br} \quad (99\%)$$

$$\underset{\text{3-бромпропен (аллилбромид)}}{CH_2=CH-CH_2Br} + Br_2 \xrightarrow[25^\circ C]{CCl_4} \underset{\text{1,2,3-трибромпропан}}{BrCH_2CHBrCH_2Br} \quad (98\%)$$

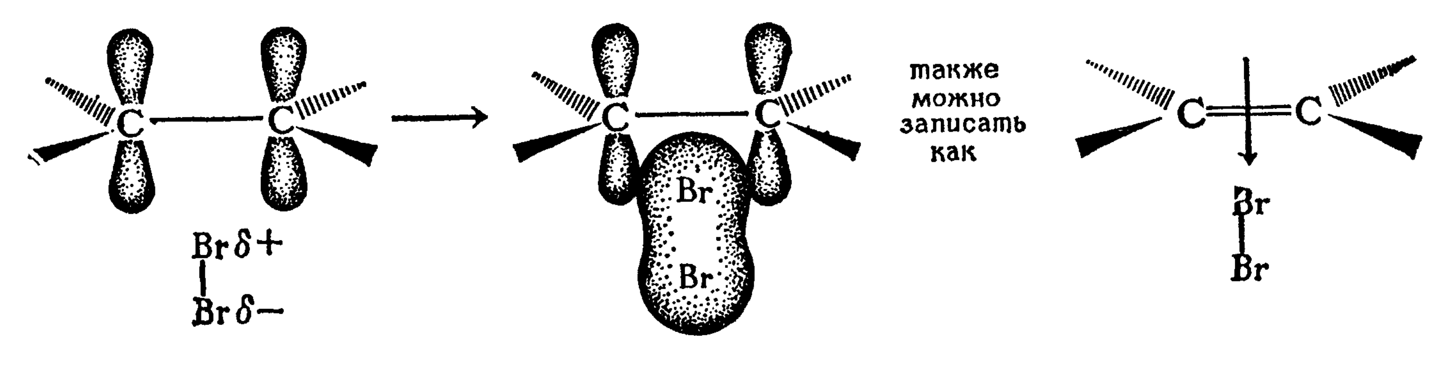
Скорость галогенирования возрастает с увеличением степени алкилирования при двойной связи:

$$(CH_3)_2C=CH_2 > (CH_3)(H)C=CH_2 > (H)_2C=CH_2 \quad \text{порядок возрастания реакционной способности}$$

Теперь обсудим реакцию присоединения галогенов к алкену, которая протекает в темноте и в которой не участвуют свободные радикалы. Как же протекает этот процесс ионного присоединения?

1. Молекула галогена поляризуется под действием богатой электронами углерод-углеродной π-связи. Атом галогена, получающий при этом частичный положительный заряд, реагирует с π-системой, образуя неустойчивый *π-комплекс*:

$$:\ddot{\underset{..}{Br}}-\ddot{\underset{..}{Br}}: \longrightarrow \overset{\delta+}{:\ddot{\underset{..}{Br}}}-\overset{\delta-}{\ddot{\underset{..}{Br}}:}$$



π-комплекс

2. π-Комплекс разрушается и образуется *σ-комплекс*:

π-комплекс σ-комплекс

3. Свободная *p*-орбиталь sp^2-гибридизованного атома углерода перекрывается с неподеленной парой электронов атома Br, образуя циклический *ион бромония* (катион, в котором основной положительный заряд сосредоточен на атоме брома):

σ-комплекс циклический ион бромония

4. Нуклеофил (анион $Br^{\ominus}$) атакует образовавшийся циклический ион бромония по атому углерода, которому $Br^{\oplus}$ сообщает частичный положительный заряд. Эту стадию можно считать S_N2-реакцией, где уходящей группой является $—Br^{\oplus}—$.

12. Объясните, почему превращение σ-комплекса в циклический ион бромония (стадия 3 в приведенной выше последовательности) родственно S_N 1-реакциям.

13. а) Какой из ионов бромония, изображенных ниже, более склонен к превращению в дибромид в реакции с $Br^{\ominus}$? б) Какие продукты при этом образуются из каждого иона бромония? Объясните.

$Br^{\oplus}$ / CH_2—CH_2 (А); $Br^{\oplus}$—CH_2 / CH_2—CH_2 (Б)

ЧТО СЛУЖИТ ДОКАЗАТЕЛЬСТВОМ МЕХАНИЗМА?

А. При проведении бромирования в растворе, содержащем помимо $Br^{\ominus}$ другой нуклеофил (например, $Cl^{\ominus}$), в реакционной смеси наряду с дибромидом обнаруживается продукт смешанного галогенирования, однако дихлорид не образуется:

$$H_2C{=}CH_2 \xrightarrow[Cl^{\ominus}]{Br_2} H_2CBr{-}CH_2Br + H_2CBr{-}CH_2Cl \text{ (но не } H_2CCl{-}CH_2Cl)$$

Эти данные свидетельствуют в пользу существования какого-то положительно заряженного промежуточного соединения, атакуемого $Cl^{\ominus}$, и, что еще более важно, исключает возможность присоединения недиссоциированной молекулы Br_2.

:Br—Br: / C=C → :Br: :Br: / C—C — этот путь *исключается* из-за вступления Cl

Б. В соответствии со стадией 4 электрофил и нуклеофил должны присоединяться с противоположных сторон молекулы, т. е. в *транс*-положение. Однако на примере бромирования этилена невозможно точно установить стереохимию процесса присоединения к циклическому иону галогенония, потому что *любое* присоединение (и *цис*, и *транс*) к π-связи дает только 1,2-дибромэтан.

$$H_2C{=}CH_2 \xrightarrow[CCl_4]{Br_2} Br{-}CH_2{-}CH_2{-}Br$$

В случаях циклических олефинов стереохимические особенности начальной реакции обязательно сказываются на структуре конечного продукта присоединения. Ниже показано, что присоединение брома к циклогексену и циклопентену происходит в *транс*-положение. Это позволяет окончательно установить стереохимию присоединения:

Циклопентен $\xrightarrow[CCl_4]{Br_2}$ 1,2-дибромциклопентан — *транс*-присоединение

Циклогексен $\xrightarrow[CCl_4]{Br_2}$ 1,2-дибромциклогексан — *транс*-присоединение

Образование «свободного», или «открытого», карбокатиона, подобно тому как постулировалось в стадии 2, в данном случае не согласуется со стереохимией, так как вакантная *p*-орбиталь должна была бы стать объектом равновероятной атаки с обеих сторон, в результате чего должны были бы образоваться и *цис*- и *транс*-изомеры. Из ниже приведенной схемы видно, что атака со стороны *б* затруднена в сравнении с атакой со стороны *а*, поэтому и следует ожидать преимущественного образования *транс*-соединения.

открытый карбокатион

транс

цис

Исключительно *транс*-присоединение обязывает нас слегка упростить последовательность реакций, написанных выше. *транс*-Присоединение согласуется только с некоторыми типами промежуточных циклических структур. По-видимому, *или стадия 2 не имеет места (в таком случае π-комплекс превращается прямо в циклический ион бромония), или σ-комплекс имеет крайне малый срок «жизни» и превращается в циклический ион бромония прежде, чем начнется свободное вращение вокруг* Br—C—C⊕ *σ-связи*. Образование *эквимолярных количеств* энантиомерных *транс*-1,2-дибромциклопентанов лучше всего можно объяснить промежуточным образованием симметричного мостикового иона, в котором атака на атом углерода со сторон *а* и *б* равновероятна.

Br⊖ со стороны *а*

Br⊖ со стороны *б*

энантиомеры

На рис. 8-5 дан детальный стереохимический анализ бромирования нескольких алкенов.

---

14. Объясните, почему выделение $BrCH_2CH_2Cl$ в реакции этилена с Br_2 и $Cl^{\ominus}$ доказывает, что реакция начинается с электрофильной атаки алкена.

15. Как можно доказать на примере *цис*- и *транс*-2-бутенов, что присоединение брома к двойной связи происходит в *транс*-положение (иногда называемое *анти*)?

БОЛЕЕ ДЕТАЛЬНОЕ РАССМОТРЕНИЕ. Одним из продуктов бромирования пропена в присутствии ионов $Cl^{\ominus}$ является 1-бром-2-хлорпропан.

1. $H_2C{=}CH_2 + Br_2 \longrightarrow$ [ион бромония] $\xrightarrow{a\ или\ б}$ CH_2BrCH_2Br

2. *цис*-$CH_3CH{=}CHCH_3 + Br_2 \longrightarrow$ … (R,R) и (S,S) — энантиомеры; *D,L*-форма

3. *транс*-$CH_3CH{=}CHCH_3 + Br_2 \longrightarrow$ … (R,S) и (S,R) — идентичны; *мезо*-форма

4. *цис*-$CH_3CH{=}CHC_2H_5 + Br_2 \longrightarrow$ … (R,R) и (S,S) — энантиомеры; *трео*-форма

5. *транс*-$CH_3CH{=}CHC_2H_5 + Br_2 \longrightarrow$ … (S,R) и (R,S) — энантиомеры; *эритро*-форма

Рис. 8-5. Взаимодействие различных алкенов с бромом.

В каждом примере атака по сторонам *а* и *б* равновероятна. Если ион бромония изобразить с $Br^{\oplus}$ на вершине каждого рисунка, конечный результат получится тот же самый. Предлагаем вам нарисовать собственную схему, изобразив $Br^{\oplus}$ на вершине, т. е.

чтобы закрепить и расширить понимание этого вопроса.

Образование 2-бром-1-хлорпропана не наблюдается.

$$CH_2{=}CHCH_3 + Br_2 + Cl^{\ominus} \rightarrow BrCH_2CHClCH_3, \text{ (но не } ClCH_2CHBrCH_3)$$

Учитывая этот факт, мы должны несколько модифицировать картину распределения зарядов в циклическом ионе бромония, представленную выше: следует несколько «усилить» связь C1—Br и немного «ослабить» связь C2—Br, а на атоме C2 изобразить больший положительный заряд, чем на C1. Эти дополнения вполне обоснованны, так как легко поляризующаяся метильная группа должна стабилизировать некоторый положительный заряд при C2. В результате образуется несимметричный ион бромония:

несимметричный ион бромония

Вступающий нуклеофил ($Cl^{\ominus}$) атакует несимметричный ион преимущественно по C2, так что образование 1-бром-2-хлорпропана более вероятно, чем 2-бром-1-хлорпропана.

Эти результаты свидетельствуют о существовании ряда промежуточных структур, которые могут участвовать в реакции. Одна предельная структура — это симметричный циклический ион галогенония, другая — несимметричный открытый карбокатион. Промежуточный между этими крайними структурами несимметричный ион галогенония ответствен за структуру конечного продукта реакции, когда пропен взаимодействует с бромом в присутствии другого нуклеофила.

симметричный ион бромония

несимметричный ион бромония

открытый карбокатион

Следует отметить, что и при нуклеофильной атаке открытого карбокатиона, и при атаке несимметричного мостикового иона получается продукт, в котором нуклеофил присоединен к центральному атому углерода в пропене. Например, в то время как бром реагирует с пропеном с образованием циклического иона бромония или открытого карбокатиона, атака нуклеофилом (например, $Cl^{\ominus}$) будет происходить по C2 чаще, чем по C1.

Однако структура открытого карбокатиона не позволяет объяснить *транс*-присоединение, которое наблюдается во многих случаях. Таким образом, хотя направление присоединения и можно предсказывать, основываясь на структуре открытого карбокатиона, пространственное строение продукта реакции зависит от промежуточного циклического иона.

---

16. Сравните симметричный ион бромония, несимметричный ион бромония и карбокатион в отношении следующих факторов:

а) свободное вращение вокруг связи C—C
б) величина положительного заряда на атоме углерода
в) величина положительного заряда на атоме брома
г) возможности *цис*-присоединения (иногда называемого *син*-присоединением)
д) расстояния между атомами углерода и атомом брома

ПРИСОЕДИНЕНИЕ КИСЛОТ К ОЛЕФИНАМ. Если 2-бутен пропускать через концентрированную серную кислоту, раствор нагревается и пузырьки исчезают. Газообразный 2-бутен реагирует с кислотой, продуктом реакции оказывается 2-бутилбисульфат.

$$\underset{\text{2-бутен}}{CH_3CH{=}CHCH_3} + H_2SO_4 \rightarrow \underset{\text{2-бутилбисульфат}}{CH_3-CH(H)-CH(CH_3)-O-S(=O)_2-OH}$$

Механизм этой реакции включает несколько стадий, ключевой промежуточной структурой является карбокатион. На первой стадии 2-бутен взаимодействует с серной кислотой, образуя π-комплекс между протоном кислоты и двойной связью. На этой стадии алкен выступает как основание, отрывая протон от бисульфат-аниона.

$$CH_3CH{=}CHCH_3 + H-O-S(=O)_2-OH \xrightarrow{-OSO_3H^{\ominus}} CH_3CH{\overset{\downarrow}{=}}CHCH_3 \cdots H^{\oplus}$$

образование π-комплекса

Этот π-комплекс существует недолго и быстро превращается в σ-комплекс, который представляет собой уже карбокатион.

$$CH_3CH{=}CHCH_3 \cdots H^{\oplus} \longrightarrow CH_3CH_2-\overset{\oplus}{C}H-CH_3$$

образование σ-комплекса

На следующей стадии этот карбокатион атакуется серной кислотой, выступающей в данном случае как нуклеофил:

$$CH_3CH_2-\overset{\oplus}{C}HCH_3 + HO-S(=O)_2-OH \longrightarrow CH_3CH_2-CH(CH_3)-\overset{\oplus}{O}(H)-S(=O)_2-OH$$

В конечной стадии реакции мы видим, что протон, связанный ранее с положительно заряженным атомом кислорода, захватывается основанием — бисульфат-анионом:

$$CH_3CH_2-\underset{\underset{\overset{\oplus}{O}-H\ \cdots\ {}^{\ominus}O-SO_2-OH}{|}}{\overset{H}{\overset{|}{C}}}-CH_3\ (HO-SO_2-) \rightleftharpoons CH_3CH_2-\underset{\underset{O-SO_2-OH}{|}}{\overset{H}{\overset{|}{C}}}-CH_3 + H_2SO_4$$

Другие кислоты, в том числе галогеноводороды, также могут присоединяться к алкенам.

Общая схема реакции:

$$\rangle C=C\langle + HA \rightarrow H-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-A$$

Примеры:

$$CH_3CH=CHCH_3 + HCl \rightarrow CH_3CH_2CHClCH_3$$

(*цис* или *транс*)

$$\text{циклогексен} \xrightarrow[H_3PO_4]{KI} \text{иодциклогексан}\ (85\%)$$

циклогексен иодциклогексан

Легкость, с которой различные галогеноводороды * присоединяются к алкенам, зависит от их кислотности. (Наиболее реакционноспособна иодистоводородная кислота **.) Это еще раз подтверждает положение, что лимитирующей стадией в данной реакции является атака протоном двойной связи.

$HI > HBr > HCl > HF$ порядок уменьшения реакционной способности по отношению к алкенам

---

17. Предскажите, какой продукт образуется в результате каждой из следующих реакций присоединения:

а) циклогексен + HBr

б) циклогексен + HCl

в) $(CH_3)_2C=C(CH_3)_2$ + HBr

г) *цис*-2-бутен + HCl

д) *транс*-2-бутен + KI + H_3PO_4

е) циклобутен + H_2SO_4

ПРАВИЛО МАРКОВНИКОВА. При взаимодействии HCl с пропеном основным продуктом реакции является 2-хлорпропан. Другой продукт, 1-хлорпропан, образование которого можно было бы ожидать, получается

* Реакция присоединения HF к алкенам легко обратима, вследствие этого она не играет большой роли в синтезах.

** HI можно получить реакцией иодида калия с фосфорной кислотой.

лишь в *незначительном* количестве.

$$CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow{HCl} CH_3\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}HCH_3 \gg CH_3CH_2CH_2{-}Cl$$

Поскольку указанные алкилхлориды образуются при атаке соответствующего алкил-катиона хлорид-ионом, напрашивается вывод о том, что в процессе реакции возникает гораздо больше изопропил-катиона ($CH_3\overset{\oplus}{C}HCH_3$),

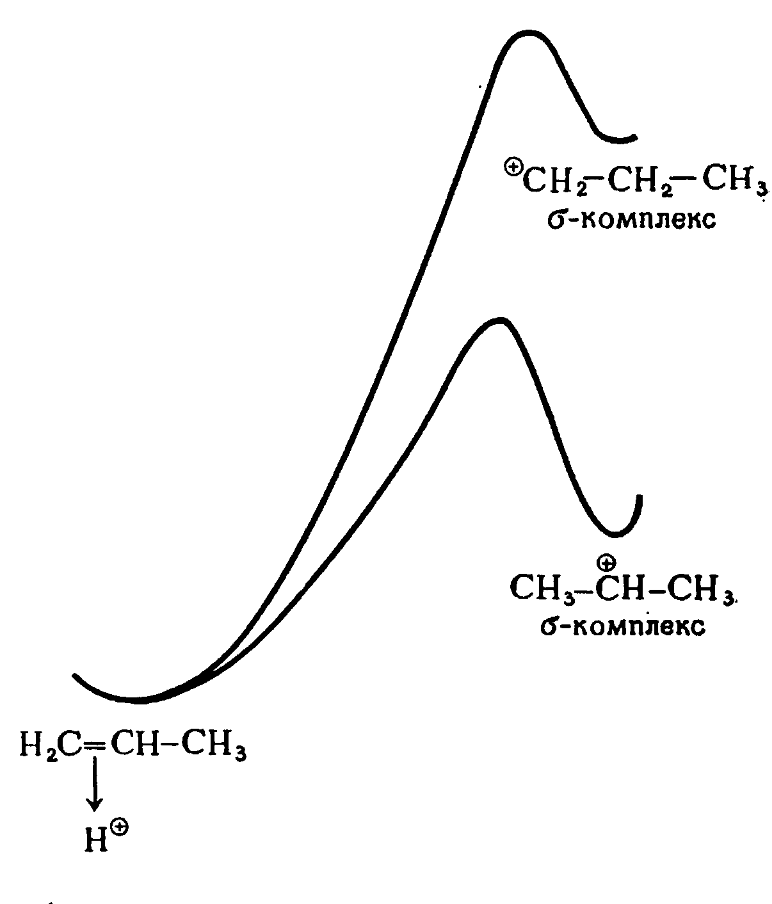


Рис. 8-6. Разложение π-комплекса протонированного пропена. Катион $CH_3\overset{\oplus}{C}HCH_3$ образуется быстрее, чем $\overset{\oplus}{C}H_2CH_2CH_3$.

чем *н*-пропил-катиона ($CH_3CH_2CH_2^{\oplus}$). Это в свою очередь означает, что при разрушении первоначально возникшего π-комплекса вторичный катион образуется скорее, чем первичный (рис. 8-6).

Наблюдения, согласно которым **кислоты присоединяются к несимметричным алкенам таким образом, что водород кислоты присоединяется к атому углерода, несущему наибольшее число атомов водорода**, позволили сформулировать Марковникову его знаменитое **правило**. Более точно правило Марковникова можно сформулировать так: *присоединение протона к алкену происходит с образованием наиболее стабильного катиона.* Приведем несколько примеров присоединения по правилу Марковникова:

1-метилциклогексен + HBr → 1-бром-1-метилциклогексан (~ 70%)

1-метилциклопентен $\xrightarrow[H_3PO_4]{KI}$ 1-иод-1-метилциклопентан (80%)

$$CH_3{-}CH{=}CH_2 + HOSO_3H \rightarrow CH_3{-}\underset{\displaystyle OSO_3H}{\underset{|}{C}H}{-}CH_2{-}H$$

$$\text{(инден)} + HCl \rightarrow \text{(1-хлориндан)}$$

Если оба возможных катиона одинаково устойчивы, то можно ожидать образования примерно равных количеств обоих изомерных продуктов присоединения.

В качестве иллюстрации приведем реакцию 2-пентена с HI:

оба катиона вторичные

$$CH_3CH{=}CHCH_2CH_3 \xrightarrow{H^{\oplus}} CH_3CH_2-\overset{\oplus}{C}HCH_2CH_3 + CH_3\overset{\oplus}{C}H-CH_2CH_2CH_3$$

$$\downarrow I^{\ominus} \qquad \downarrow I^{\ominus}$$

$$CH_3CH_2-CH(I)CH_2CH_3 + CH_3CH(I)-CH_2CH_2CH_3$$

оба алкилиодида образуются в примерно равных количествах

---

18. Предскажите основные продукты следующих реакций присоединения:

а) $CH_3CH{=}CH_2 + HI$

б) (1-метилциклогексен) $+ H_2SO_4$

в) $CH_3CH_2\overset{*}{C}H{=}\overset{\bullet}{C}HCH_3 + \overset{*}{H}\overset{\bullet}{Cl}$

г) $CH_2{=}C(CH_3)_2 + HBr$

д) (1,4-диметилциклогексен) $+ H_2SO_4$

В редких случаях кислота может присоединиться к алкену таким образом, что протон вступает к наименее гидрогенизированному атому углерода. Такие реакции называются **присоединением против правила Марковникова.** Подобное присоединение наблюдается, если при двойной связи алкена находятся сильные электроноакцепторные группы

$$H_2C{=}CH-\overset{\oplus}{N}(CH_3)_2-CH_3 \xrightarrow{HCl} Cl-CH_2CH_2-\overset{\oplus}{N}(CH_3)_2-CH_3$$

$$H_2C{=}CH-CF_3 \xrightarrow{HCl} Cl-CH_2CH_2-CF_3$$ **присоединение против правила Марковникова**

Такое присоединение против правила Марковникова *должно протекать* также через наиболее устойчивый катион. Но в данном случае электроноакцепторные заместители при двойной связи дестабилизируют карбокатион.

$$>C{=}C-\overset{\oplus}{N}< \xrightarrow{H^{\oplus}} \begin{cases} \not\rightarrow -CH-\overset{\oplus}{C}-\overset{\oplus}{N}- & \textbf{положительные заряды рядом} \\ \rightarrow -\overset{\oplus}{C}-CH-\overset{\oplus}{N}- & \textbf{более стабильный катион} \end{cases}$$

Таким образом, хотя присоединение формально идет против правила Марковникова, фактически оно следует этому правилу в его обобщенной форме (см. задачи 41 и 42).

Водородсодержащие кислоты, например хлористый водород, присоединяются к алкенам в *транс*-положение. Примером такого присоединения служит взаимодействие бромистого водорода с 1,2-диметилциклогексеном:

$$\text{1,2-диметилциклогексен} + HBr \longrightarrow \text{транс-1-бром-1,2-диметилциклогексан}$$

1,2-диметилциклогексен — *транс*-1-бром-1,2-диметилциклогексан

---

19. Предскажите основные органические продукты следующих реакций присоединения:

а) (циклогексен с заместителями D и CH_3 при двойной связи) $+ HCl$

б) $CH_3CH{=}CH_2 + Br_2$ (растворитель — метанол)

в) (бициклический диен) $+ HCl$

До недавнего времени считали, что при *любом* присоединении образуется больше *транс*-, чем *цис*-изомера. Однако за последнее десятилетие открыты некоторые реакции присоединения, протекающие исключительно с образованием *цис*-соединений. Хотя число таких реакций невелико (не более 1% всех известных реакций присоединения), можно привести примеры *цис*-присоединения и HX, и X_2 к алкенам. Многие из них представляют собой присоединение к двойной связи, соседней с фенильными группами и родственными циклическими системами. Два примера — присоединение DBr и Cl_2 к аценафтилену — приведены ниже. (Отметим, что двойные связи шестичленных колец аценафтилена не вступают в эту реакцию.)

аценафтилен —(DBr)→ продукт *цис*-присоединения D и Br; —(Cl_2)→ продукт *цис*-присоединения Cl и Cl

примеры *цис*-присоединения к алкенам

Вероятно, *цис*-присоединение предпочтительно, когда карбокатион, сильно стабилизированный резонансом, быстро превращается в продукт присоединения. Такое быстрое связывание с анионом препятствует подходу аниона с другой стороны π-системы.

HBr … C=C (π-комплекс) ⟶ H–C–$C^{\oplus}$ + $Br^{\ominus}$ ⟶ H–C–C–Br *цис*-присоединение

Это также препятствует связыванию на последней стадии второй молекулы с нуклеофилом с другой стороны π-системы.

$$\mathrm{H{-}C{-}C^{\oplus} \cdots Br{-}H \longrightarrow H{-}C{-}C{-}Br + H^{\oplus}}$$

транс-присоединение затруднено быстрым распадом ионной пары

ГИДРАТАЦИЯ АЛКЕНОВ: При взаимодействии алкена с разбавленным водным раствором кислоты основным продуктом реакции оказывается спирт.

Общая схема реакции:

$$\mathrm{>C{=}C< + H_2O \xrightarrow{H^{\oplus}} H{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}OH}$$

алкен — спирт

Пример:

$$\text{циклогексен} + H_2O \xrightarrow{H^{\oplus}} \text{циклогексанол} \quad (\sim 70\%)$$

циклогексен — циклогексанол

Реакция начинается с протонирования алкена; образующийся при этом катион реагирует с водой и дает О-протонированный спирт. На последней стадии вторая молекула воды отрывает протон от протонированного спирта и образуется спирт.

$$\mathrm{>C{=}C< \xrightarrow{H^{\oplus}} H{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}^{\oplus} \xrightarrow{H_2O} H{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\overset{\oplus}{O}H_2 \xrightarrow{OH_2} H{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}OH + H_3O^{\oplus}}$$

О-протонированный спирт — спирт

Присоединение протекает по правилу Марковникова, как показано ниже:

Общая схема реакции:

$$\mathrm{(R)(H)C{=}C(H)(H) \xrightarrow[H^{\oplus}]{H_2O} R{-}\overset{OH}{\underset{H}{C}}{-}\overset{H}{\underset{H}{C}}{-}H}$$

Пример:

$$\mathrm{CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow[H_2O]{H^{\oplus}} CH_3{-}\overset{H}{\underset{OH}{C}}{-}CH_3}$$

пропен — 2-пропанол

Гидратация алкена протекает подобно присоединению HX к алкену. Источником протонов для реакции гидратации является HX. Нуклеофилом, атакующим катион, вероятнее всего, служит H_2O, а не $X^{\ominus}$, поскольку в разбавленном водном растворе кислоты содержится неизмеримо больше H_2O, чем $X^{\ominus}$.

Гидратацию алкенов можно осуществить действием холодной концентрированной серной кислоты с последующим гидролизом образующегося алкилбисульфата.

Два примера этого процесса приведены ниже. (Попытайтесь решить задачу 43.)

циклогексен $\xrightarrow{H_2SO_4}$ циклогексилбисульфат $\xrightarrow[(S_N2)]{OH_2}$ $\xrightarrow{-H^{\oplus}}$ циклогексанол (циклогексиловый спирт)

1-метилциклогексен $\xrightarrow{H_2SO_4}$ $\xrightarrow[(S_N1)]{OH_2}$ $\xrightarrow{-H^{\oplus}}$ 1-метилциклогексанол

---

20. Какие вещества вы получите при гидратации следующих соединений в присутствии кислоты?

а) $CH_2{=}CHC_2H_5$

б) $CH_3CH{=}CHCH_3$ (*цис* и *транс*)

в) $C_6H_5CH{=}CH_2$

г) 1-метилциклогексен

д) этилиденциклогексан

21. Гидратация соединения А в присутствии кислоты приводит к продуктам Б и В, но не к Г. Объясните, почему это происходит.

$$\underset{\text{А}}{(CH_3)_3CCH{=}CH_2} \xrightarrow[H_2O]{H_3O^{\oplus}} \underset{\text{Б}}{(CH_3)_2C(OH)CH(CH_3)_2} + \underset{\text{В}}{(CH_3)_3CCH(OH)CH_3}$$

$$\underset{\text{Г}}{(CH_3)_3CCH_2CH_2OH}$$

8.7. СВОБОДНОРАДИКАЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ

Свободные радикалы, как и катионы, являются электронодефицитными частицами. Поскольку алкен может предоставить свои π-электроны для завершения внешней электронной оболочки радикала, закономерна атака радикалами π-системы двойной связи.

Результатом этого обычно является присоединение некоторых частиц к двойной связи. Однако в отличие от присоединения H_2SO_4, HX и H_2O, которые мы рассматривали выше, данные реакции протекают через промежуточные соединения радикального строения, а не через катионы.

Гидробромирование. При взаимодействии пропилена с бромистым водородом в присутствии пероксида дибензоила (инициатора свободнорадикальных процессов) образуется 1-бромпропан:

$$CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow{\text{пероксид дибензоила}} CH_3CH_2CH_2Br$$

В этой реакции присоединения атом водорода вступает к *наименее* гидрогенизированному атому углерода, т. е. эта реакция протекает против правила Марковникова. Следовательно, **несимметричные алкены присоеди-**

няют HBr в присутствии инициатора свободнорадикального процесса против правила Марковникова.

Общая схема реакции:

$$R(H)C{=}CH_2 + HBr \xrightarrow{\text{источник радикалов}} R{-}CH_2{-}CH_2{-}Br$$

Ниже будет показан механизм свободнорадикального присоединения HBr к пропену. *Это цепная реакция.* Первая стадия роста цепи заключается в атаке пропена атомом брома. (Эту стадию иногда называют «стадией присоединения».) На второй стадии роста цепи алкильный радикал реагирует с HBr, образуя конечный продукт и атом брома, который далее участвует в следующем цикле роста цепи. (Поэтому иногда эту стадию называют «стадией переноса цепи».)

инициирование

$$C_6H_5C(=O){-}\ddot{O}{-}\ddot{O}{-}C(=O)C_6H_5 \rightarrow 2C_6H_5C(=O){-}\ddot{O}\cdot$$

пероксид бензоила → бензоперокси-радикал

слабая —O—O-связь делает пероксиды хорошими инициаторами цепных реакций

$$C_6H_5CO_2^{\cdot} + HBr \rightarrow C_6H_5CO_2H + Br\cdot$$

рост цепи

$$Br\cdot + CH_3CH{=}CH_2 \rightarrow CH_3{-}\dot{C}H{-}CH_2Br \quad \textbf{(стадия присоединения)}$$

$$CH_3{-}\dot{C}HCH_2Br + HBr \rightarrow CH_3CH_2CH_2Br + Br\cdot \quad \textbf{(стадия роста цепи)}$$

Обрыв цепной реакции может произойти на любой стадии по следующим уравнениям:

обрыв цепи

$$2Br\cdot \rightarrow Br_2$$

$$2CH_3{-}\dot{C}H{-}CH_2Br \rightarrow CH_3{-}CH(CH_2Br){-}CH(CH_2Br){-}CH_3$$

$$Br\cdot + CH_3{-}\dot{C}H{-}CH_2Br \rightarrow CH_3{-}CHBr{-}CH_2Br$$

Таким образом, присоединение HBr *против правила Марковникова происходит следующим образом:* Br· (*а не* H·) *реагирует в первую очередь с π-системой и быстрее всего образуется наиболее стабильный радикал.*

$$(CH_3)_3C\cdot > (CH_3)_2CH\cdot > CH_3CH_2\cdot > CH_3\cdot$$

устойчивость свободных радикалов

---

22. Что общего между ионным присоединением по правилу Марковникова, ионным присоединением против правила Марковникова и свободнорадикальным присоединением против правила Марковникова?

Ни хлористый водород, ни иодистый водород не способны к такому «аномальному» присоединению. В случае HCl процесс энергетически невыгоден вследствие прочности связи H—Cl (препятствующей стадии роста цепи), для HI процесс невыгоден из-за высокой энергии активации присоединения I· к двойной связи. (Напомним, что в эндотермическом процессе $E_{акт}$ должно быть выше, чем ΔH.)

$$R\cdot + H{-}Cl \xrightarrow{\text{медленно}} R{-}H + Cl\cdot \qquad \Delta H = +5 \text{ ккал/моль}$$

$$I\cdot + {>}C{=}C{<} \xrightarrow{\text{медленно}} I{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}\cdot \qquad \Delta H = +7 \text{ ккал/моль}$$

ПРИСОЕДИНЕНИЕ ГАЛОГЕНОВ. И Cl_2, и Br_2 могут присоединяться к π-связи по свободнорадикальному механизму. Эти реакции протекают гораздо быстрее, чем соответствующее ионное присоединение, но требуют присутствия инициатора.

Реакция может инициироваться светом.

Общая схема реакции:

$$>C=C< + X_2 \xrightarrow{h\nu} X-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-X$$

Механизм:

Инициирование $X_2 \xrightarrow{h\nu} 2X\cdot$ ($X = Cl$ или Br)

рост цепи:

$$X\cdot + >C=C< \rightarrow X-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}\cdot$$

$$X_2 + \cdot\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-X \rightarrow X-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-X + X\cdot$$

обрыв цепи:

$$2X\cdot \rightarrow X_2$$

$$X\cdot + X-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}\cdot \rightarrow X-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-X$$

$$2X-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}\cdot \rightarrow X-(-\overset{|}{\underset{|}{C}}-)_4-X$$

Пример:

$$CH_3CH=CHCH_3 + Br_2 \xrightarrow{h\nu} CH_3CHBrCHBrCH_3$$

АЛЛИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ ГАЛОГЕНАМИ. При очень высоких температурах (около 300° С) пропен реагирует с хлором, образуя аллилхлорид. Однако *здесь имеет место* не присоединение, а *замещение.*

$$CH_2=CHCH_3 + Cl_2 \xrightarrow{300°C} CH_2=CHCH_2Cl + HCl$$

Как образуется в данном случае аллилхлорид? После инициирования отрыв водорода от метильной группы приводит к устойчивому аллильному радикалу:

$$Cl_2 \rightarrow 2Cl\cdot$$

$$Cl\cdot + H_2C=CH-CH_3 \rightarrow CH_2=CH-\dot{C}H_2 + HCl$$

$$H_2C=CH-\dot{C}H_2 \longrightarrow H_2\dot{C}-CH=CH_2$$

стабилизация аллильного радикала резонансной делокализацией неспаренного электрона

Этот радикал существует достаточно долго, чтобы, столкнувшись с молекулой хлора, оторвать от нее $Cl\cdot$ и дать аллилхлорид:

$$Cl_2 + CH_2=CH-\dot{C}H_2 \rightarrow CH_2=CH-CH_2Cl + Cl\cdot$$

Присоединившийся к π-системе $Cl\cdot$ тотчас же отщепляется от нее, так как реакция присоединения в этих условиях обратима. Таким образом, двойная связь сохраняется, а аллильный атом углерода галогенируется (эта реакция с Br_2 идет так же хорошо, как и с Cl_2).

Аллильное бромирование можно провести в лабораторных условиях, используя N-бромсукцинимид (NБС) и пероксид бензоила (см. задачу 53).

$$\underset{\text{NБС}}{(CH_2CO)_2N{-}Br} + CH_2{=}CH{-}CH_3 \xrightarrow{RO\cdot} CH_2{=}CH{-}CH_2Br + \underset{\text{сукцинимид}}{(CH_2CO)_2N{-}H}$$

$$\text{циклогексен} \xrightarrow[\text{CCl}_4\text{, нагревание}]{\text{NБС}} \text{3-бромциклогексен} \quad (85\%)$$

ДРУГИЕ РЕАКЦИИ СВОБОДНОРАДИКАЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ. В условиях свободнорадикального процесса многие реагенты могут присоединяться по двойной связи. Мы советуем каждому студенту написать *механизмы цепных реакций*, представленных ниже:

$$CH_3{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{CH_3CO_2\cdot} \begin{cases} \xrightarrow{RSH} CH_3CH_2CH_2SR \\ \xrightarrow{CCl_4} CH_3CHClCH_2CCl_3 \\ \xrightarrow{CBr_4} CH_3CHBrCH_2CBr_3 \\ \xrightarrow{CCl_3Br} CH_3CHBrCH_2CCl_3 \\ \xrightarrow{(C_6H_5)_3SiH} CH_3CH_2CH_2Si(C_6H_5)_3 \\ \xrightarrow{ClCOCl} CH_3CHClCH_2COCl \end{cases}$$

Свободнорадикальное присоединение к алкенам необходимо проводить в избытке аддента (т. е. вещества, присоединяемого к алкену), чтобы предотвратить реакцию образовавшегося алкильного радикала со второй молекулой алкена. Если это не сделать, то такая побочная реакция приведет к получению *полимера*.

гомолиз: $A{-}B \xrightarrow[\text{нагревание}]{} A\cdot + B\cdot$ стадия 1

присоединение: $>C{=}C< + B\cdot \rightarrow B{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}\cdot$ стадия 2

перенос цепи: $B{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}\cdot + A{-}B \rightarrow B{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}A + B\cdot$ стадия 3

полимеризация: $>C{=}C< + B{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}\cdot \rightarrow B{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}\cdot \xrightarrow[\text{и т. д.}]{} B{-}({-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\overset{|}{\underset{|}{C}})_n\cdot \xrightarrow{AB}$

$$\rightarrow B{-}\left({-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\right)_n{-}A + B\cdot$$

8.8. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АЛКЕНОВ

Полимер — это макромолекула, состоящая из очень большого числа (до нескольких сот тысяч) повторяющихся звеньев. Он образуется путем последовательного присоединения (полимеризации) малых молекул, называемых *мономерами*.

$$nA \rightarrow A_n$$

мономер гомополимер

Полимер, полученный из одинаковых мономеров, называется *гомополимером*.

Полимер, полученный из двух различных мономеров, называется *сополимером* или *гетерополимером*.

$$mB + nA \rightarrow \text{—А—А—Б—А—Б—А—Б—Б—Б—А—А—Б—А—А—Б—А—Б—А—}$$

мономер B мономер A сополимер (случайное расположение)

Следует отметить одно обстоятельство: любая молекула полимера имеет определенные свойства (например, молекулярную массу); полимер же как продукт, получаемый в лаборатории или промышленным путем, представляет собой смесь, молекулярная масса которой колеблется в некоторых интервалах. Этот интервал молекулярных масс может быть узким или широким в зависимости от условий реакции и природы реагентов, участвующих в полимеризации.

Полимеры содержат так называемые «концевые группы», которые отличаются от повторяющихся звеньев. Так как концевые группы являются лишь небольшой частью полимера, их характер не учитывается при рассмотрении самого полимера.

$$\text{X—Y} + nA \rightarrow \text{X—(A)}_n\text{—Y}$$

инициатор полимеризации мономер концевые группы

Чаще всего в лабораторных условиях полимеризация дает «смолы», которые характерны для органической химии в целом, особенно с точки зрения химика-неорганика. Однако полимеризация — это важнейший промышленный процесс, которым занимается в настоящее время огромное число химиков.

Мы используем в быту огромное количество полимеров: полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, тефлон, саран. В других разделах этой книги мы встретимся с известными полимерами — найлоном, дакроном, бакелитом, полиуретаном, крахмалом, ДНК и др. Химия полимеров глубоко проникла во все сферы жизни и деятельности человека — от создания средств безопасности в автомобилях до противозачаточных средств.

РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ. Простейшим способом получения полимеров является полимеризация *— процесс, в котором мономеры последовательно *присоединяются* друг к другу, до образования длинной цепи. Этот процесс может инициироваться катионами, анионами, радикалами и металлорганическими соединениями. (Полимеризацию, инициируемую металлорганическими соединениями, также иногда называют «координационной» полимеризацией.)

$$A + \text{>C=C<} \rightarrow \text{A—C—C} \xrightarrow{\text{>C=C<}} \text{A—C—C—C—C} \xrightarrow{\text{>C=C<}} \text{и т. д.}$$

реакция полимеризации

* Термин аддиционная полимеризация, используемый автором книги, в советской химической литературе употребляется редко.— *Прим. перев.*

ИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ. Полимеризация многих алкенов инициируется кислотами Льюиса (например, $H^{\oplus}$, BF_3 или $AlCl_3$). Полимеризация начинается с кислотно-основной реакции между алкеном (основанием Льюиса) и кислотой Льюиса. Начальная стадия этого процесса аналогична электрофильному присоединению по двойной связи.

$$>C=C< + H^+ \rightarrow H-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}^+$$

Взаимодействие катиона с алкеном, а следовательно, и рост цепи продолжаются до тех пор, пока катион остается достаточно устойчивым, а в реакционной смеси еще достаточно алкена. Эта цепь в конце концов может оборваться из-за какого-то процесса, который разрушит катионный центр, например если путем потери протона вновь образуется алкен.

$$H^{\oplus} + >C=C< \rightarrow H-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}^{\oplus} \xrightarrow{>C=C<} H-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}^{\oplus} \rightsquigarrow H\left(\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}\right)_n\overset{H}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}^{\oplus}$$

$$\downarrow -H^{\oplus}$$

$$H\left(\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}\right)_n\underset{|}{C}=C<$$

Эта реакция неприменима для полимеризации этилена (почему?), но ее используют для получения полиизобутилена и поли-α-метилстирола:

$$-\left(-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}-\right)_n- \qquad -\left(-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{C_6H_5}{\underset{CH_3}{C}}-\right)_n-$$

полиизобутилен поли-α-метилстирол

Обратите внимание на то, как в структуре полиизобутилена отражается механизм роста цепи с наиболее стабильным катионом на растущем конце цепи. Этот вид последовательного присоединения известен как присоединение «голова к хвосту».

В уравнении, данном ниже, E^+ представляет собой кислоту Льюиса (электрофил).

$$E^{\oplus} + CH_2=C(CH_3)_2 \rightarrow E-CH_2-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}{}^{\oplus} \xrightarrow{CH_2=C(CH_3)_2} E-CH_2-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}-CH_2-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}{}^{\oplus} \rightarrow \text{и т.д.}$$

изобутилен

полимеризация «голова к хвосту»

---

23. При растворении изобутилена в 60%-ной серной кислоте наблюдается только димеризация. Продукт состоит из смеси алкенов, имеющей название *диизобутилен*. Эта смесь содержит существенные количества двух алкенов общей формулы C_8H_{16}. Предложите структуры для этих двух алкенов.

Простые алкены не присоединяют анионы и не образуют устойчивых карбанионов. Например, амид-ион ($NH_2^{\ominus}$) не присоединяется к этену.

$$\overset{H}{\underset{H}{>}}C=C\overset{H}{\underset{H}{<}} + NH_2^{\ominus} \not\rightarrow H_2N-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}^{\ominus}$$ реакция не происходит

Следовательно, простые алкены *не могут* полимеризоваться способом, показанным ниже:

$$H_2N^{\ominus} + \rangle C{=}C\langle \longrightarrow H_2N{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}^{\ominus}$$

$$H_2N{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}^{\ominus} + \rangle C{=}C\langle \longrightarrow H_2N{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}^{\ominus} \text{ и т.д.}$$

Однако, если промежуточный карбанион окажется относительно устойчивым, становится возможным присоединение основания к соответствующему алкену и дальнейшее взаимодействие образовавшегося карбаниона с алкеном. Классическим примером является образование полиакрилонитрила при взаимодействии акрилонитрила с основанием:

$$nCH_2{=}CH{-}CN \xrightarrow{\text{основание}} \left(-CH_2{-}\overset{CN}{\overset{|}{C}H}-\right)_n$$

акрилонитрил (пропеннитрил) — полиакрилонитрил

В этом примере промежуточный карбанион стабилизирован делокализацией отрицательного заряда между атомом углерода и соседней циангруппой (CN). Другими словами, возникающий карбанион стабилизирован вследствие резонанса

$$H_2\ddot{N}{:}^{\ominus} + \overset{H}{\underset{H}{\rangle}}C{=}C\langle^{H}_{C\equiv N:} \longrightarrow H_2N{-}\overset{H}{\underset{H}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}{-}\overset{H}{\overset{|}{\ddot{C}}}{}^{\ominus}{-}C{\equiv}N{:} \longleftrightarrow H_2N{-}\overset{H}{\underset{H}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}{-}C\overset{H}{\lt}{}^{\displaystyle C{=}\ddot{N}{:}^{\ominus}}$$

резонансно стабилизированный анион

Полиакрилонитрил растворим в диметилформамиде и может быть извлечен из этого растворителя в виде нитей, из которых получают искусственное волокно орлон:

$$CH_2{=}CHCN + NH_2^{\ominus} \rightarrow H_2N{-}CH_2{-}\overset{CN}{\underset{H}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}{:}^{\ominus} \xrightarrow{CH_2=CHCN} \xrightarrow{\text{и т. д.}} (-CH_2{-}CHCN-)_n$$

акрилонитрил — полиакрилонитрил (орлон)

СВОБОДНОРАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ. Многие полимерные материалы в настоящее время получают свободнорадикальной полимеризацией. Тефлон (фторопласт, политетрафторэтилен) синтезируют из тетрафторэтилена в присутствии источников какого-либо свободного радикала

(например, ацетокси-радикала):

$$\underset{\text{пероксид ацетила}}{CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3} \xrightarrow{\text{нагревание}} 2\underset{\text{R}}{\underbrace{CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O\cdot}}$$

ацетокси-радикал

$$R\cdot\ F_2C{=}CF_2 \rightarrow R-\underset{F}{\overset{F}{C}}-\underset{F}{\overset{F}{C}}\cdot \xrightarrow{CF_2=CF_2} R-\underset{F}{\overset{F}{C}}-\underset{F}{\overset{F}{C}}-\underset{F}{\overset{F}{C}}-\underset{F}{\overset{F}{C}}\cdot \xrightarrow{nCF_2=CF_2} \left(\overset{F_2}{C}-\overset{F_2}{C}\right)_{n+2}$$

тетрафторэтилен тефлон

Тефлон, имеющий молекулярную массу $2\cdot 10^6$, устойчив к действию концентрированных кислот, водных растворов щелочей, органических растворителей и большинства окислителей. Его можно использовать в широком интервале температур (от 70 до 250° С), однако при 600—800° С он деполимеризуется в тетрафторэтилен. Ценные свойства тефлона — инертность и прочность — обусловили его широкое использование для производства всевозможных изделий. В связи с возрастающим применением тефлона уже исследовано и его экологическое воздействие.

Этилен полимеризуется в полиэтилен в исключительно жестких условиях (70 атм, 100° С) в присутствии пероксида бензоила как инициатора:

$$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_5 \xrightarrow[\text{нагревание}]{} 2C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O\cdot$$

$$C_6H_5CO_2^{\cdot} + nCH_2{=}CH_2 \rightarrow \underset{\text{полиэтилен}}{(-CH_2-CH_2-)_n}$$

Обрыв цепи может произойти вследствие димеризации большого радикала:

$$2R(CH_2CH_2)_nCH_2CH_2\cdot \rightarrow R(CH_2CH_2)_{2n+2}R$$

Другая возможность обрыва цепи в данной полимеризации — диспропорционирование растущей цепи в смесь алкена и алкана, что равнозначно переносу атома водорода от одного радикала к другому:

$$2R-(CH_2CH_2)_n-CH_2CH_2^{\cdot} \rightarrow R-(CH_2CH_2)_n-CH{=}CH_2 + R-(CH_2CH_2)_n-CH_2CH_3$$

Механизм диспропорционирования радикала в общем виде показан ниже:

$$R-\underset{H}{\overset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}\cdot\ H-\overset{R}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}\cdot \longrightarrow R-\underset{H}{\overset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-H + \overset{R}{\diagdown}C{=}C\diagup$$

---

24. Предложите механизм диспропорционирования изопропильного радикала ($CH_3CH_2CH_2^{\cdot}$) в пропан и пропен.

При свободнорадикальной полимеризации несимметричного алкена растущий конец полимера представляет собой наиболее стабильный радикал; полимеризация идет по типу «голова к хвосту», как, например, в случае

стирола:

$$R\cdot + C_6H_5CH{=}CH_2 \text{ (стирол)} \begin{cases} \not\rightarrow C_6H_5CHR{-}CH_2\cdot \\ \rightarrow R{-}CH_2{-}\dot{C}HC_6H_5 \xrightarrow{CH_2=CHC_6H_5} R{-}CH_2CH(C_6H_5){-}CH_2{-}\dot{C}H(C_6H_5) \xrightarrow{C_6H_5CH=CH_2} \text{полимер} \end{cases}$$

Поливинилхлорид (ПВХ), получаемый радикальной полимеризацией винилхлорида ($CH_2{=}CHCl$), применяется в производстве водопроводных труб низкого давления и грампластинок. Для этих целей обычно используется полимер с молекулярной массой около $1{,}5\cdot10^6$.

$$\left(-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{Cl}{\overset{Cl}{C}}- \right)_n$$

поливинилхлорид

Эластичность этого твердого полимера можно повысить добавлением пластификаторов, которыми обычно служат низкотемпературные эфиры, например диалкилфталат:

$$C_6H_4(C({=}O){-}O{-}\text{алкил})_2$$

диалкилфталат

Поливинилхлорид, пластифицированный такими эфирами, применяется для изготовления плащей, искусственной кожи, изоляционных материалов в электротехнике и для лабораторных шлангов, известных под названием «тигон». Полимер саран получают сополимеризацией винилхлорида и 1,1-дихлорэтена. Чаще всего саран используется для упаковки пищевых продуктов.

$$m\,CH_2{=}C(H)(Cl) + n\,CH_2{=}CCl_2 \rightarrow \left[-CH_2-\underset{Cl}{\overset{H}{C}}-CH_2-\underset{Cl}{\overset{Cl}{C}}- \right]$$

винилхлорид; 1,1-дихлорэтен (винилиденхлорид); элементарное звено гетерополимера сарана

КООРДИНАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ. В 1963 г. К. Циглер и Дж. Натта получили Нобелевскую премию по химии за создание катализаторов, позволяющих контролировать процесс полимеризации алкенов, таких, как пропилен. Катализаторы Циглера — Натта представляют собой комплексные соединения, состоящие из восстановителя и соли переходного металла. Наиболее распространенный из них — комплекс триэтилалюминия с хлоридом титана $Al(C_2H_5)_3\cdot TiCl_4$. С помощью таких катализаторов мономер внедряется в связь между металлом и растущей полимерной цепью.

$$M-\left(-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{CH_3}{C}}- \right)_n + \underset{H}{\overset{H}{>}}C{=}C\underset{H}{\overset{CH_3}{<}} \rightarrow M-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{CH_3}{C}}-\left(-CH_2-\underset{H}{\overset{CH_3}{C}}- \right)_n$$

Использование таких катализаторов позволяет контролировать стереохимию полимера. Каждый раз, когда мономер пропилена превращается в растущую цепь, возникает новый хиральный центр. Полипропилен, который получили раньше, имел беспорядочное расположение метильных групп относительно основной полимерной цепи. Такой полимер, называемый

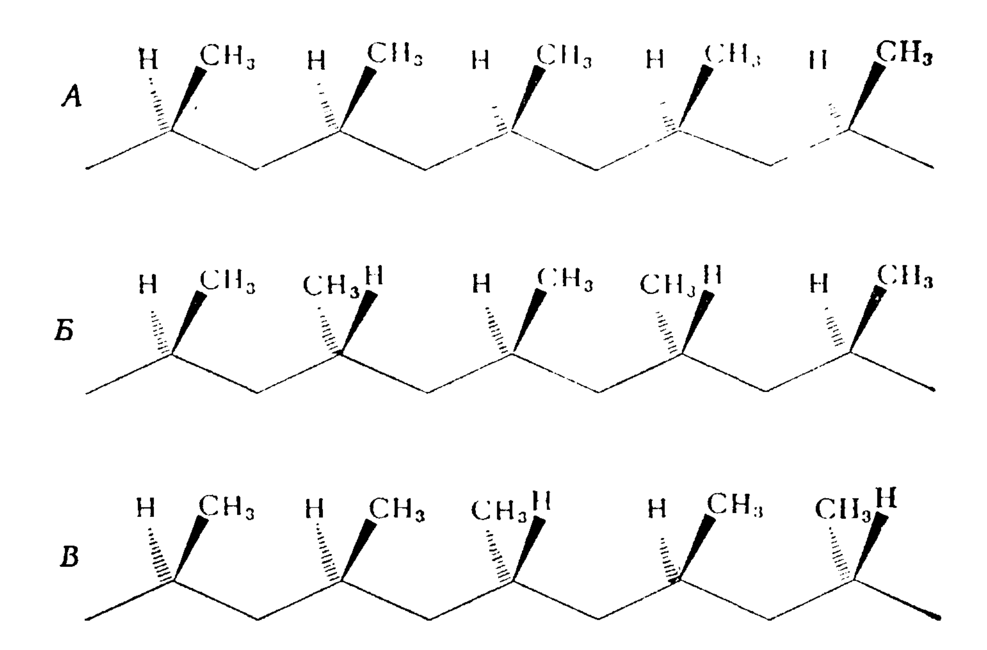


Рис. 8-7. Три типа структуры пролипропилена.

А — изотактический полимер; *Б* — синдиотактический полимер; *В* — атактический полимер.

атактическим, состоит из цепей, которые вследствие своей нерегулярной геометрии не могут плотно примыкать друг к другу; отсюда аморфность полимера и его ограниченное практическое применение.

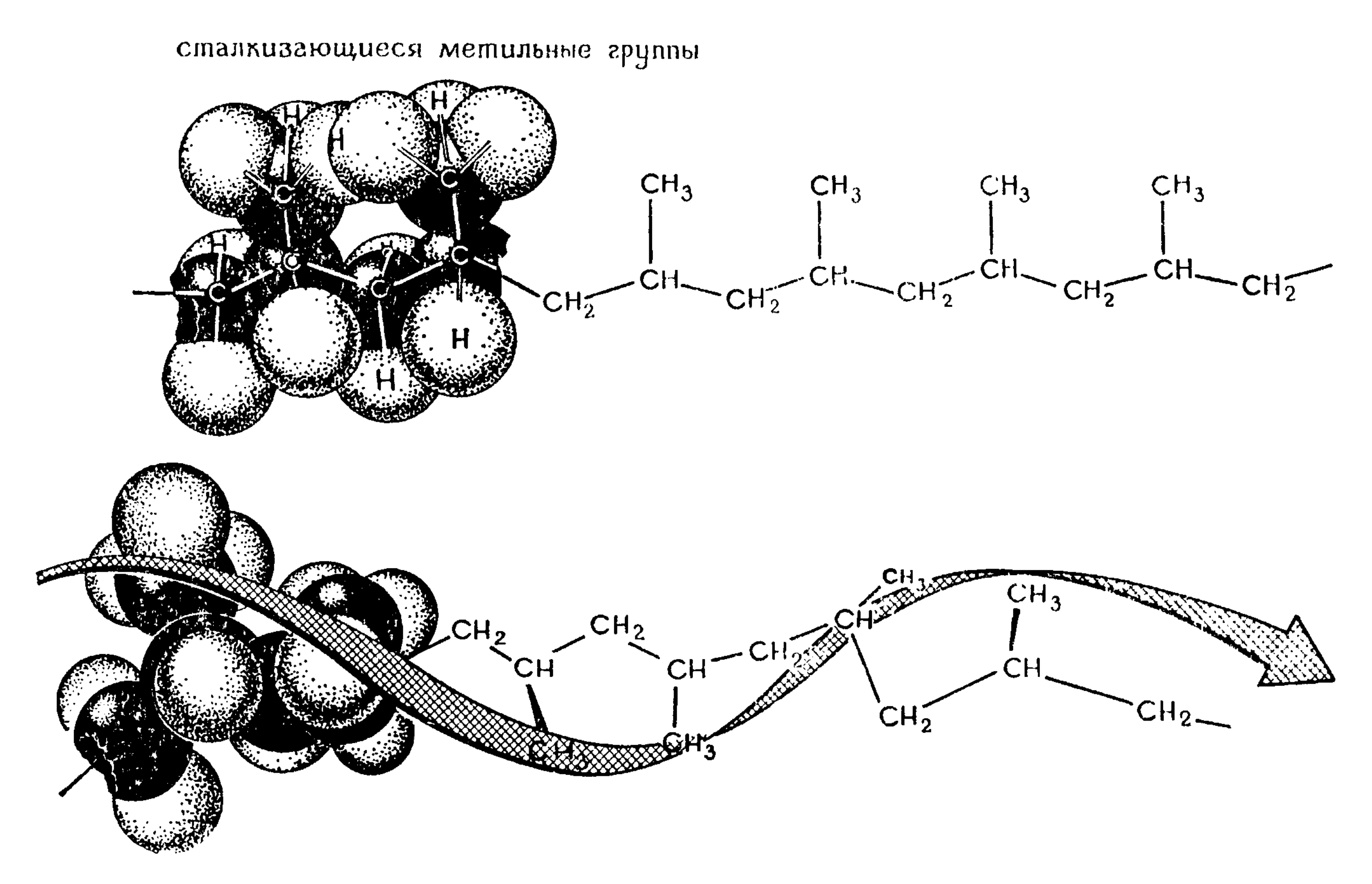


Рис. 8-8. Изотактический полипропилен.

На верхнем рисунке объемистые метильные группы располагаются очень тесно друг к другу; на нижнем рисунке полимерная цепь принимает форму спирали, в которой исчезают пространственные затруднения метильных групп. (*Jones M. M.*, *Netterville J. T.*, *Johnston D. O.*, *Wood J. L.*, Chemistry, Man and Society, W. B. Saunders Company, Philadelphia, 1972.)

Катализаторы Циглера — Натта позволяют получать полипропилен, в котором метильные группы расположены *упорядоченно* по обеим сторонам полимерной цепи; кроме того, можно получать полипропилен, в котором все метильные группы расположены по одну сторону от основной полимерной цепи. Первый представляет собой **синдиотактический полимер**, второй называют **изотактическим**. Все три типа полимеров представлены на рис. 8-7.

Каким образом физические свойства полимера обусловлены его структурой? Как эти физические свойства сказываются на его применении? Чтобы ответить на эти вопросы, рассмотрим подробно изотактический полипропилен. Этот изомер полипропилена имеет спиральную цепочечную структуру вследствие отталкивания между метильными группами. Такая спиральная геометрия делает изотактический полипропилен высокоплавким (т. пл. 170 °С), что позволяет вытягивать его в волокна (рис. 8-8).

8.9. ОКИСЛЕНИЕ ДВОЙНЫХ СВЯЗЕЙ

Термин «окисление» в применении к двойным связям обычно ограничен реакциями, в которых разрывается либо π-связь, либо и π- и σ-связь; при этом образуются связи с кислородом. Глубокое окисление может нарушать также связи C=C—H.

Возможные продукты окисления алкенов — *эпоксиды*, *вицинальные диолы*, *альдегиды*, *кетоны*, *карбоновые кислоты* и *диоксид углерода*:

эпоксид; вицинальный диол; альдегид (RCHO); кетон (RCOR); карбоновая кислота (RCO—OH)

Природа продуктов окисления зависит от исходного алкена, окислителя и от условий реакции окисления.

ЭПОКСИДИРОВАНИЕ. При действии перекисного соединения (например, надбензойной кислоты) на алкен в отсутствие потенциального нуклеофильного агента образуется эпоксид *. (Получение эпоксидов и их реакции будут подробно изложены в гл. 11.)

Общая схема реакции:

$$>C=C< + C_6H_5CO_3H \xrightarrow[25\ ^\circ C]{CH_2Cl_2} \text{эпоксид} + C_6H_5CO_2H$$

алкен + надбензойная кислота → эпоксид + бензойная кислота

Пример:

$$\text{циклогексен} + C_6H_5CO_3H \xrightarrow[25\ ^\circ C]{CH_2Cl_2} \text{эпоксициклогексан} \quad (80\%)$$

эпоксициклогексан (циклогексеноксид)

ОБРАЗОВАНИЕ ВИЦИНАЛЬНЫХ ДИОЛОВ. Наиболее известный из вицинальных диолов — этиленгликоль широко применяется как антифриз в автомобильных двигателях. В промышленном масштабе его получают, действуя водой на этиленоксид.

этиленоксид + H_2O $\xrightarrow{S_N2}$ промежуточный ион → этиленгликоль

* Эта реакция носит название реакции Прилежаева.— *Прим. ред.*

Раскрытие эпоксидного кольца мы рассмотрим подробно в гл. 11; сейчас отметим лишь, что этот вопрос представляет собой S_N2-реакцию, где роль нуклеофила выполняет вода, и что он, аналогично раскрытию циклического иона бромония (разд. 8.6), приводит к *транс*-гидроксилированию *.

---

25. Сравните и противопоставьте механизм присоединения брома к этену и реакцию этиленоксида с гидроксид-ионом.

При взаимодействии алкена с холодным водным раствором перманганата ($MnO_4^{\ominus}$) образуется циклический эфир (перманганат), который затем превращается в *цис*-диол **.

$KMnO_4$, 25°C → [...] (не выделяется) → $OH^{\ominus}$, H_2O

олеиновая кислота $CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7CO_2H$ → ($MnO_4^{\ominus}$, $OH^{\ominus}$; H_2O, 10°C) → *эритро*-9,10-диоксистеариновая кислота $CH_3(CH_2)_7CH(OH)CH(OH)(CH_2)_7CO_2H$ (80%)

Тот же самый результат достигается при использовании оксида осмия *** OsO_4; более экономично использование каталитических количеств оксида осмия(VIII) и пероксида водорода (реагент Майлса):

$$\text{циклогексен} + H_2O_2 \xrightarrow{OsO_4} \text{цис-1,2-циклогександиол} \quad (58\%)$$

цис-1,2-циклогександиол

ОБРАЗОВАНИЕ АЛЬДЕГИДОВ, КЕТОНОВ И КИСЛОТ. Окисление алкена следует проводить раствором перманганата на холоду в присутствии щелочи, чтобы избежать переокисления, которое приводит к разрыву углерод-углеродных связей. Продуктами переокисления могут быть кетоны, карбоновые кислоты или диоксид углерода ****.

Общая схема реакции:

$$RCH{=}CH_2 \xrightarrow[\text{нагревание}]{MnO_4^{\ominus}/H^{\oplus}} \left[\underset{\substack{\text{альдегид}\\ \text{(не выделяется)}}}{RCHO} + \underset{\substack{\text{формальдегид}\\ \text{(не выделяется)}}}{CH_2O} \right] \xrightarrow[\text{нагревание}]{MnO_4^{\ominus}/H^{\oplus}} \underset{\substack{\text{карбоновая}\\ \text{кислота}}}{RCO_2H} + CO_2$$

---

* Даже в том случае, когда в результате реакции вводятся две гидроксильные группы, процесс носит название гидроксилирования, а не дигидроксилирования. Соединение с двумя гидроксильными группами в молекуле называется гликолем.

** Окисление алкенов разбавленным перманганатом с образованием диолов называют реакцией Вагнера.— *Прим. ред.*

*** Оксид осмия(VIII) чрезвычайно токсичен.

**** В приведенных ниже реакциях некоторые промежуточные продукты опущены для простоты.

Пример:

$$C_6H_5CH{=}CH_2 \xrightarrow[\text{нагревание}]{MnO_4^{\ominus}/H^{\oplus}} C_6H_5CO_2H + CO_2$$

Общая схема реакции:

$$R_2C{=}CH_2 \xrightarrow[\text{нагревание}]{MnO_4^{\ominus}/H^{\oplus}} \underset{\substack{\text{кетон}\\ \text{(выделяется)}}}{R_2C{=}O} + \left[\underset{\substack{\text{формальдегид}\\ \text{(не выде-}\\ \text{ляется)}}}{CH_2O}\right] \xrightarrow[\text{нагревание}]{MnO_4^{\ominus}/H^{\oplus}} CO_2$$

Пример:

$$(CH_2)_5C{=}CH_2 \xrightarrow[\text{нагревание}]{MnO_4^{\ominus}/H^{\oplus}} (CH_2)_5C{=}O + CO_2$$

Общая схема реакции:

$$RCH{=}CHR \xrightarrow[\text{нагревание}]{MnO_4^{\ominus}/H^{\oplus}} \left[\underset{\substack{\text{альдегид}\\ \text{(не выде-}\\ \text{ляется)}}}{2RCHO}\right] \xrightarrow[\text{нагревание}]{MnO_4^{\ominus}/H^{\oplus}} \underset{\substack{\text{карбоновая}\\ \text{кислота}}}{2RCO_2H}$$

Пример:

$$\underset{(\textit{цис}\ \text{или}\ \textit{транс})}{CH_3CH{=}CHCH_3} \xrightarrow[\text{нагревание}]{MnO_4^{\ominus}/H^{\oplus}} 2CH_3CO_2H$$

Общая схема реакции:

$$R_2C{=}CHR' \xrightarrow[\text{нагревание}]{MnO_4^{\ominus}/H^{\oplus}} \underset{\substack{\text{кетон}\\ \text{(выде-}\\ \text{ляется)}}}{R_2C{=}O} + \left[\underset{\substack{\text{альдегид}\\ \text{(не выде-}\\ \text{ляется)}}}{R'CHO}\right] \xrightarrow[\text{нагревание}]{MnO_4^{\ominus}/H^{\oplus}} R'CO_2H$$

Пример:

$$(CH_3CH_2)_2C{=}CH(CH_3) \xrightarrow[\text{нагревание}]{MnO_4^{\ominus}/H^{\oplus}} CH_3CH_2{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}CH_2CH_3 + CH_3CO_2H$$

Общая схема реакции:

$$R_2C{=}CR'_2 \xrightarrow[\text{нагревание}]{MnO_4^{\ominus}/H^{\oplus}} \underset{\substack{\text{кетон}\\ \text{(выделяется)}}}{R_2C{=}O} + \underset{\substack{\text{кетон}\\ \text{(выделяется)}}}{R'_2C{=}O}$$

Пример:

$$(CH_3)_2C{=}C(CH_2CH_3)_2 \xrightarrow[\text{нагревание}]{MnO_4^{\ominus}/H^{\oplus}} CH_3{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}CH_3 + CH_3CH_2{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}CH_2CH_3$$

26. Какие продукты получаются при реакции каждого из следующих соединений с оксидом осмия(VIII) и с перманганат-ионом (в мягких условиях)?

а) пропен
б) 1-бутен
в) (R)-3-хлор-1-бутен
г) (S)-3-хлор-1-бутен
д) циклогексен
е) (R)-3-метилциклогексен
ж) (S)-3-метилциклогексен

27. Какие продукты образуются при реакции этих же веществ с подкисленным раствором перманганата калия при нагревании?

ОЗОНОЛИЗ. Алкены реагируют с озоном O_3. Механизм этого процесса еще мало изучен, но известно, что при озонолизе расщепляются и σ- и π-связи алкенов.

Одним из промежуточных продуктов в этом процессе является гетероциклическое соединение, называемое мольозонидом.

$$\rangle C{=}C\langle \; + \; \overset{\oplus}{\ddot{O}}{-}\ddot{O}{-}\overset{\ominus}{\ddot{O}}: \; \longrightarrow \; \text{мольозонид}$$

озон мольозонид

$$\text{мольозонид} \xrightarrow{\text{спонтанно}} \text{озонид}$$

озонид

$$\text{озонид} \xrightarrow[H^{\oplus}]{Zn} \rangle C{=}O \;\; O{=}C\langle$$

Если гидролиз полученного озонида проводить в присутствии окислителя (окислительная обработка), то одним из продуктов реакции оказывается карбоновая кислота; она получается при окислении первоначально образовавшегося альдегида. Кетоны образуются при обоих способах гидролиза озонида.

Общая схема реакции:

$$R'HC{=}CR_2 \xrightarrow{O_3} \xrightarrow{H_2O_2,\ H^{\oplus}} R'CO_2H + R{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}R \quad \text{окислительная обработка}$$

$$H_2C{=}CR_2 \xrightarrow{O_3} \xrightarrow{H_2O_2,\ H^{\oplus}} HCO_2H + R{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}R \quad \text{окислительная обработка}$$

Пример:

$$\text{(H)(CH}_3\text{)C=циклогексан} \xrightarrow{O_3} \begin{cases} \xrightarrow[H^{\oplus}]{Zn} \text{циклогексанон} + CH_3{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}H & \text{восстановительная обработка} \\ \xrightarrow[H^{\oplus}]{H_2O_2} \text{циклогексанон} + CH_3{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}OH & \text{окислительная обработка} \end{cases}$$

Озонолиз использовался ранее не для синтеза, а для анализа: расщепление углеродного скелета и идентификация полученных фрагментов помогают определить положение двойных связей в молекуле. Можно привести

много примеров того, как устанавливается строение исходных алкенов и положение двойной связи в них по продуктам их озонолиза.

$$\text{циклогексадиен-1,3} \xrightarrow{O_3} \xrightarrow[H^{\oplus}]{Zn} \text{OHC–CHO} + \text{H–C(=O)–CH}_2\text{–CH}_2\text{–C(=O)–H}$$

глиоксаль бутандиальдегид

$$\text{циклогексадиен-1,4} \xrightarrow{O_3} \xrightarrow[H^{\oplus}]{Zn} 2\,\text{H–C(=O)–CH}_2\text{–C(=O)–H}$$

пропандиальдегид

---

28. Какие продукты получатся при озонолизе (с восстановительным гидролизом) а) циклогексена, б) 1-метилциклогексена и в) 1,3-циклогексадиена?

29. Назовите алкены, которые при окислении (с восстановительной обработкой) дадут следующие соединения:

а) CH_3CHO
б) $(CH_3)_2CO$
в) $CH_3CHO + CH_3CH_2CHO$
г) $(CH_3)_2CO + CH_3CHO$
д) $CH_3CHO + OHC(CH_2)_4CHO$

Озон приходится получать в лаборатории непосредственно в момент применения, поскольку его невозможно хранить из-за неустойчивости и высокой реакционной способности. Для получения озона в лаборатории используют специальный аппарат, в котором электрический разряд происходит в сухом воздухе; при этом достигается концентрация озона в воздухе, равная 4%.

ОКИСЛЕНИЕ ХРОМОВОЙ КИСЛОТОЙ. Растворы хромового ангидрида CrO_3 или хромовой кислоты — намного более сильные окислители, чем озон; с их помощью можно окислить многие соединения. Однако хромовая кислота — значительно менее селективный окислитель, чем озон; при ее использовании возникает ряд нежелательных побочных продуктов, поэтому специалисты предпочитают окисление озоном или перманганатом.

$$\text{Δ}^{9,10}\text{-октагидронафталин} \xrightarrow{CrO_3} \text{циклодекан-1,6-дион}$$

$$\text{1-метилциклогексен} \xrightarrow{CrO_3} \text{CH}_3\text{–C(=O)–(CH}_2)_4\text{–CO}_2\text{H}$$

8.10 ХИМИЧЕСКИЕ ТЕСТЫ НА АЛКЕНЫ

Широкое использование приборов-анализаторов, таких, как инфракрасный спектрофотометр, снизило необходимость в проведении химических проб для обнаружения различных функциональных групп в молекулах. С помо-

щью приборов можно и быстрее, и точнее определить эти группы. Но, несмотря на это, качественные реакции продолжают изучаться в курсах химии. Чем это объяснить? Во-первых, они прекрасно иллюстрируют возможности и ценность некоторых реакций. Во-вторых, эти тесты служат подтверждением выводов, сделанных с помощью приборов. В-третьих, быстрый доступ к прибору не всегда возможен, и в таком случае единственными доступными приборами оказываются химические пробы. Наконец, у химиков существует некая фатальная привязанность к каким-то реакциям, уже сыгравшим важную роль в их работе. Подобно старым туфлям, уже отслужившим свой век, они все еще притягивают к себе хозяина. Некоторые химические тесты, возможно, попали и в эту категорию.

Химические тесты на функциональные группы имеют один серьезный недостаток. Они обычно не являются специфическими для каких-то определенных функциональных групп. Их скорее всего можно считать тестами на специфические типы функциональных групп. Например, алкены довольно быстро окисляются холодными нейтральными растворами перманганата; во время окисления исчезает фиолетовая окраска $MnO_4^{\ominus}$ и появляется бурый осадок диоксида марганца MnO_2. Исчезновение фиолетовой окраски наряду с появлением бурой и составляет «пробу Байера на ненасыщенность».

$$\underset{\text{бесцветный}}{\rangle C{=}C\langle} + \underset{\text{фиолетовый}}{MnO_4^{\ominus}} \xrightarrow[25\ °C]{OH^{\ominus}/H_2O} \underset{\text{бесцветный}}{-\underset{OH}{\overset{|}{C}}-\underset{OH}{\overset{|}{C}}-} + \underset{\text{бурый}}{MnO_2}$$

проба Байера на ненасыщенность

Однако эта проба не является абсолютной для алкенов, хотя иногда их и обнаруживают таким образом. *Проба Байера — это проба на любое вещество, реагирующее* с $MnO_4^{\ominus}$ *с образованием* MnO_2! Перечень функциональных групп, которые окисляются перманганат-ионом, включает и такие группы и связи, как $-C{\equiv}C-$, $\rangle C\langle^{H}_{OH}$, $-CHO$ и $\rangle C{=}C\langle$. Следовательно, положительная проба Байера говорит лишь о том, что данное соединение *может* (но *не* должно!) содержать углерод-углеродную двойную связь, но оно может содержать и какую-либо другую из перечисленных групп или связей.

Если соединение дает отрицательную пробу Байера, означает ли это, что оно не содержит двойной связи? В общем случае для молекул не очень большого размера отрицательная проба Байера действительно свидетельствует об отсутствии двойной связи. Бо́льшие молекулы иногда могут дать *недостоверную отрицательную* пробу Байера просто в силу того, что они нерастворимы в водном растворе реагента и вследствие этого не могут реагировать с самим реагентом. Это обстоятельство внешне выглядит как отрицательная проба Байера.

Другой стандартный тест на алкены — реакция соединения с раствором брома в CCl_4, окрашенным в коричнево-оранжевый цвет. Эта окраска исчезает, когда бром присоединяется к алкену, образуя бесцветный вицинальный дибромид.

$$\underset{\text{бесцветный}}{\rangle C{=}C\langle} + \underset{\text{коричнево-оранжевый}}{Br_2} \xrightarrow[25\ °C]{CCl_4} \underset{\text{бесцветный}}{-\underset{Br}{\overset{|}{C}}-\overset{Br}{\underset{|}{C}}-} \xrightarrow{Br_2/CCl_4},$$

химический тест на алкены

Обесцвечивание раствора брома в CCl_4 также не является специфической пробой на алкены. Это тест на любое вещество, способное реагировать с бромом. Помимо углерод-углеродной двойной связи тройная связь ($—C\equiv C—$) и альдегидная группа ($—CHO$) также реагируют с бромом.

Ну и, наконец, последнее предостережение! Алканы и алкилгалогениды не взаимодействуют с холодными водными растворами перманганата калия и с растворами брома в CCl_4. Однако известно, что некоторые образцы этих соединений дают положительные пробы с указанными реагентами. Причина этого — в *недостаточной чистоте* некоторых образцов алканов и алкилгалогенидов. Следовательно, мы не должны утверждать наличие определенной функциональной группы в каком-то соединении лишь по одному положительному химическому тесту, поскольку функциональная группа, которую мы «открыли», может принадлежать примеси, а не основному веществу.

8.11. КАРБЕНЫ—ИХ СТРУКТУРА И РЕАКЦИИ С АЛКЕНАМИ

При обсуждении вопроса о гибридизации атома углерода в гл. 2 мы уже упоминали, что существует реакционноспособная частица $:CH_2$, имеющая только шесть внешних электронов. Примерно десятилетие назад было установлено, что существуют две молекулы с формулой CH_2. Для этих реакционноспособных частиц, названных **карбенами** и имеющих только две связи и шесть внешних электронов у атома углерода, характерны реакции с соединениями, содержащими двойную связь.

МЕТИЛЕН. Карбен с формулой CH_2 называется *метиленом.* Эта нейтральная молекула существует в двух различных формах. В одной форме, называемой *синглетным метиленом*, два внешних электрона спарены и находятся на общей орбитали. В другой форме свободные электроны не спарены, и каждый электрон находится на собственной орбитали. Эта форма, называемая *триплетным метиленом*, в действительности представляет собой *бирадикал.*

Синглетный метилен образуется при фотолизе диазометана CH_2N_2 *. Эта форма метилена менее устойчива и более реакционноспособна.

$$\underset{\text{диазометан}}{:\overset{\ominus}{C}H_2\ \overset{\oplus}{N}\equiv N:} \xrightarrow{h\nu} \underset{\text{метилен}}{:CH_2} + N_2$$

Сталкиваясь с окружающими молекулами, *синглетный метилен* отдает свою энергию и *превращается в более устойчивый триплетный метилен.*

Можно проводить реакции между алкенами и синглетным карбеном (вероятнее, чем с триплетным карбеном) в растворе. В этих условиях синглетный карбен плотно окружен молекулами алкена и реагирует с ними раньше, чем он смог бы превратиться в триплетную форму. Ясно, что реакция синглетного карбена с алкеном должна иметь большую скорость, чем превращение его в триплетную форму.

* Диазометан— высокотоксичный, довольно неустойчивый газ. Это интересное соединение можно представить как резонансный гибрид трех структур, каждая из которых имеет разделенные заряды. Наименее важна структура В, так как в ней один атом азота не имеет октета электронов.

$$\underset{\text{А}}{:\overset{\ominus}{C}H_2—\overset{\oplus}{N}\equiv N:} \longleftrightarrow \underset{\text{Б}}{CH_2=\overset{\oplus}{N}=\overset{\ominus}{\ddot{N}}:} \longleftrightarrow \underset{\text{В}}{:\overset{\ominus}{C}H_2—\ddot{N}=\overset{\oplus}{N}:}$$

Реакции триплетного карбена необходимо изучать в газовой фазе. В условиях газовой фазы, где концентрацию алкена можно сделать очень низкой, у синглетного карбена будет достаточно времени для превращения в триплетную форму. Поскольку такое превращение требует каких-то столкновений, лучше всего проводить эти реакции в присутствии инертного газа (например, гелия). Синглетный карбен, сталкиваясь с молекулами инертного газа, теряет энергию и превращается в триплетную форму.

ПРИСОЕДИНЕНИЕ К АЛКЕНАМ. Карбены относятся к электрофильным активным частицам: вследствие дефицита электронов они способны атаковать π-связь алкенов. И синглетный, и триплетный метилены реагируют с алкенами, образуя производные циклопропана.

$$>C{=}C< + CH_2 \rightarrow >C{-}C< \text{ (через } CH_2\text{, цикл)}$$

Однако в этих реакциях синглетный и триплетный метилены ведут себя по-разному. Синглетный метилен присоединяется стереоспецифично, триплетный — нестереоспецифично. Например, при фотолизе газообразной смеси диазометана с *цис*- или *транс*-2-бутеном в обоих случаях продукт реакции содержит и *цис*- и *транс*-1,2-диметилциклопропаны. По-видимому, в газовой фазе образующийся синглетный метилен при столкновениях теряет энергию и быстро превращается в триплетный метилен. Это превращение может произойти раньше, чем присоединение к алкену. В таком случае образовавшийся триплетный метилен, присоединяясь к алкену, дает оба изомера циклопропанового производного. Когда фотолиз происходит в жидкой фазе, образующийся синглетный метилен быстро присоединяется к алкену. Например, *цис*-2-бутен в жидкой фазе дает только *цис*-1,2-диметилциклопропан, а *транс*-алкен — только *транс*-1,2-диметилциклопропан.

Реакция триплетного метилена:

$$\text{цис-}CH_3CH{=}CHCH_3 \text{ или } \text{транс-}CH_3CH{=}CHCH_3 + CH_2N_2 \xrightarrow[\text{газовая фаза}]{h\nu} \text{цис-1,2-диметилциклопропан} + \text{транс-1,2-диметилциклопропан}$$

Реакции синглетного метилена:

$$\text{цис-}CH_3CH{=}CHCH_3 + CH_2N_2 \xrightarrow[\text{жидкая фаза}]{h\nu} \text{цис-1,2-диметилциклопропан}$$

$$\text{транс-}CH_3CH{=}CHCH_3 + CH_2N_2 \xrightarrow[\text{жидкая фаза}]{h\nu} \text{транс-1,2-диметилциклопропан}$$

Нестереоспецифичность реакции присоединения триплетного метилена к алкенам объясняется *ступенчатым* характером присоединения. Промежуточный бирадикал, как показано ниже, не имеет углерод-углеродной

π-связи и, обладая свободным вращением, дает оба изомера циклопропанового производного.

затрудненное вращение

образование бирадикала и равновесие

переход к конечным продуктам

цис *транс*

Синглетный метилен вступает в реакцию одностадийного стереоспецифического присоединения:

активированный комплекс

При рассмотрении реакции элиминирования (гл. 6) мы уже отмечали, что реакции α-элиминирования приводят к карбенам. Классическим примером такой реакции является превращение хлороформа в дихлоркарбен. Как и другие карбены, дихлоркарбен присоединяется к алкенам.

$$CHCl_3 + трет\text{-}C_4H_9O^{\ominus} \rightleftarrows трет\text{-}C_4H_9OH + :\overset{\ominus}{C}Cl_3$$

$$:\overset{\ominus}{C}Cl_3 \rightarrow :CCl_2 + Cl^{\ominus}$$

дихлоркарбен

$$CH_3CH{=}CH_2 + CCl_2 \rightarrow CH_3CH{-}CH_2(CCl_2)$$

1,1-дихлор-2-метилциклопропан

В отличие от синглетного метилена синглетный дихлоркарбен стабильнее, чем его триплетный изомер. Причина этого еще не выяснена, частичным объяснением может служить переход электронной пары с атома хлора на вакантную орбиталь атома углерода. При дегидрохлорировании хлороформа образуется синглетная форма дихлоркарбена, которая может далее *стереоспецифично* присоединяться к алкену.

$$:\ddot{Cl}{-}\ddot{C}{-}\ddot{Cl}: \leftrightarrow :\overset{\oplus}{Cl}{=}\overset{\ominus}{C}{-}\ddot{Cl}: \leftrightarrow :\ddot{Cl}{-}\overset{\ominus}{C}{=}\overset{\oplus}{Cl}:$$

стабилизация дихлоркарбена

$$+ :CCl_2 \rightarrow$$

основание

$CHCl_3$

цис-1,1-дихлор-2,3-диметилциклопропан

РЕАКЦИЯ ВНЕДРЕНИЯ. Любая из двух форм метилена значительно реакционноспособнее, чем аналогичные формы дигалокарбенов CX_2. Некоторая стабилизация дигалокарбенов объясняется, по-видимому, присутствием атомов галогена. Такая пониженная реакционная способность дигалокарбенов объясняет, почему *синглетный* метилен будет *внедряться* в связь С—Н, образуя гомолог исходного алкана, а дихлоркарбен не вступает в реакции внедрения.

Общая схема реакции

$$R-H+CH_2 \rightarrow R-CH_2-H \quad \text{внедрение в связь C—H}$$

Пример:

$$CH_3-CH_2-H+CH_2 \rightarrow CH_3-CH_2-CH_2-H$$

Дихлоркарбены не внедряются в связи С—Н:

$$CH_3-CH_2-H+CCl_2 \rightarrow \text{реакция не идет}$$

Реакционная способность синглетного карбена так велика, что реакции его внедрения не избирательны. Нет различий в этих реакциях между первичными, вторичными и третичными атомами водорода. Например, реакция пентана с синглетным карбеном приводит к трем продуктам:

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3 \xrightarrow[h\nu]{CH_2N_2} CH_3-CH(CH_2-H)-CH_2-CH_2-CH_3 +$$

$$+\ CH_3-CH_2-CH(CH_2-H)-CH_2-CH_3+CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-H$$

Если реакции внедрения характерны для синглетных карбенов, то триплетные карбены обычно характеризуются тем, что отрывают протон от алканов. Например, при реакции пропана с триплетным карбеном образуются *н*-пропильный, изопропильный и метильный радикалы. Последний возникает в результате присоединения протона к карбену.

$$CH_3CH_2CH_3+CH_2 \rightarrow CH_3CH_2\dot{C}H_2+CH_3\dot{C}HCH_3+CH_3\cdot$$

ДИМЕРИЗАЦИЯ КАРБЕНОВ. Можно представить себе, что карбен может легко достроить свой октет, реагируя с другим карбеном. Такая димеризация привела бы к алкену.

$$>C\colon\ \colon C< \ \rightarrow\ >C=C< \quad \text{димеризация карбена}$$

На самом деле димеризация такого рода очень редка.

Причина этого проста. Карбены обычно получают в условиях, при которых концентрация карбена недостаточно высока, чтобы димеризация преобладала над присоединением или внедрением.

КАРБЕНОИДЫ. В заключение мы должны сказать, что известны вещества, которые ведут себя подобно карбенам, но на самом деле не являются свободными карбенами. Это *карбеноиды*. Наиболее известен из них так называемый реагент Симмонса — Смита, его получают из метилениодида и цинкмедной пары. *Этот реагент очень удобен для синтеза производных циклопропана*: с его помощью метилен (в виде цинкорганического соединения) взаимодействует с алкеном, присоединяясь к нему, при этом не наблюдается

конкурирующего процесса внедрения.

$$CH_2I_2 + Zn(Cu) \xrightarrow{\text{эфир}} ICH_2ZnI$$

реагент Симмонса-Смита

$$\text{цис-}CH_3CH{=}CHCH_3 + IZnCH_2I \xrightarrow{\text{эфир}} \text{цис-1,2-диметилциклопропан}$$

---

30. Какие устойчивые алканы можно получить при взаимодействии смеси этана, пропана и триплетного карбена?

31. Циклопентен реагирует с *триплетным* карбеном, образуя только продукт А, но не дает продукта Б. Почему этот эксперимент не может служить доказательством того, что присоединение триплетного карбена протекает стереоспецифически?

Циклопентен $+ CH_2 \longrightarrow$ А (CH_2), но не Б (CH_2)

32. Предложите синтезы каждого из следующих соединений, используя необходимые реагенты:

а) $H_2C{-}CH_2$ / C / H_2 (циклопропан)

б) бицикло[4.1.0]гептан (CH_2)

в) H_3C, H / CH_2CH_3, H — циклопропан

г) H_3C, H / H, H / Cl, Cl — циклопропан

д) Cl / CCl_3 — циклопропан

ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ

Аддиционный полимер. Полимер, получаемый последовательным присоединением ненасыщенного соединения к растущему концу полимерной цепи. Мономер в таких случаях почти идентичен повторяющемуся звену полимера. Примером полимеров такого рода является полиэтилен.

$$nCH_2{=}CH_2 \rightarrow (-CH_2-CH_2-)_n$$

полиэтилен

Алкилборан. Соединение, содержащее алкильную группу, связанную с атомом бора. Термин используется для описания веществ, содержащих одну, две или три алкильные группы, связанные с атомом бора; они называются моно-, ди- и триалкилборанами соответственно.

моноалкилборан — алкил—B(H)(H); диалкилборан — алкил—B(алкил)(H); триалкилборан — алкил—B(алкил)(алкил)

Атактический полимер. Полимер, в котором заместители расположены беспорядочно по одну и по другую сторону от основной полимерной цепи.

R H R H H R R H H R

Бромония ион. Катион, имеющий положительный заряд на атоме брома. Циклический ион бромония образуется в процессе присоединения брома к алкенам. Бромониевые ионы, получающиеся при низкой температуре и в отсутствие сильных нуклеофилов, достаточно устойчивы, чтобы их можно было обнаружить и исследовать. Например, 1-бром-2-фторэтан, реагируя с фторидом сурьмы(V) (SbF_5), образует относительно устойчивый бромониевый ион.

$$BrCH_2CH_2F \xrightarrow[SO_2,\ -60\,°C]{SbF_5} H_2C\overset{\oplus}{\underset{Br}{—}}CH_2 \quad SbF_6^{\ominus}$$

Ион бромония можно представить как гибрид трех резонансных структур, изображенных ниже (А, Б и Б′). Из этих трех структур только в А каждый атом имеет по восемь внешних электронов.

А ⟷ Б ⟷ Б′

Несимметричный ион бромония также можно представить как гибрид трех структур (А, Б и В), изображенных ниже. Из них только в структуре А каждый атом имеет по восемь внешних электронов. Вклад структуры Б, представляющей собой третичный катион, существеннее вклада структуры В, являющейся первичным катионом. Таким образом, реальный катион представляет собой неравноценную смесь структур А, Б и В.

А ⟷ Б ⟷ В

Галогенония ион. Катион, в котором положительный заряд сосредоточен на атоме галогена. См. Бромония ион.

Геометрические изомеры. Стереоизомеры, отличающиеся расположением заместителей вокруг двойной связи. Наиболее известные примеры таких геометрических изомеров — E,Z-изомеры алкенов.

Cl(H)C=C(CH$_3$)(Br) и Cl(H)C=C(Br)(CH$_3$) — геометрические изомеры

Гетерогенный катализатор. Катализатор, нерастворимый в данной реакционной среде. Классическим примером являются металлы, применяемые при каталитическом гидрировании.

Гомогенный катализатор. Катализатор, растворимый в данной реакционной среде.

Гидроборирование. Присоединение диборана к π-связи с образованием органоборана (т. е. соединения, содержащего связь углерод — бор).

Гидроборирование протекает как *цис*-присоединение против правила Марковникова.

Декарбонилирование. Реакция, в результате которой соединение теряет монооксид углерода.

Изотактический полимер. Полимер, в котором заместители расположены по одну сторону от основной полимерной цепи.

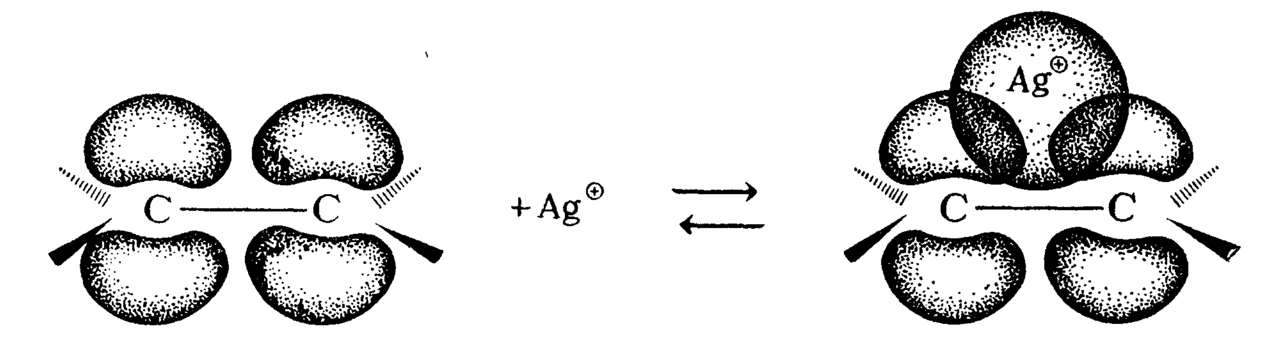
Карбен. Общее название класса соединений, содержащих нейтральный двухвалентный атом углерода. Карбены могут существовать в синглетной форме (несвязанные электроны атома углерода имеют противоположные спины) или в триплетной форме (несвязанные электроны имеют параллельные спины).

Карбеноид. Соединение, реагирующее в некоторых условиях как карбен. Реагент Симмонса — Смита ICH_2ZnI как раз и представляет собой такой карбеноид.

Катализатор Адамса. Тонкоизмельченная платина, применяемая как катализатор гидрирования. Названа по имени Роджера Адамса.

Каталитический риформинг. Превращение одного вида углеводородов в другой с помощью различных катализаторов и в различных условиях. Этот метод особенно важен для получения бензола и его производных из нефти. Реакциями *гидроформинга* называются процессы, в которых из нефти и водорода образуются гидрированные циклические соединения. Если катализатором служит платина на оксиде алюминия, процесс называется *платформингом.*

π-Комплекс. Неустойчивый аддукт, образованный какой-либо электронодефицитной частицей с π-связью как донором электронов. Эта частица может иметь целый или частичный положительный заряд. Так как электронная плотность смещается от π-связи к положительно заряженной частице, иногда этот комплекс называют *комплексом с переносом заряда.* Хотя мы рассматривали главным образом π-комплексы, образованные протоном с алкенами, π-комплексы могут также образовываться при действии на алкены других электрофильных частиц, т. е. частиц, стремящихся заполучить электроны. Среди них особенно известен катион серебра $Ag^{\oplus}$



π-Комплекс с катионом серебра можно представить еще по меньшей мере двумя другими схемами:

и

σ-Комплекс. Частица, содержащая σ-связь вместо исчезнувшей в результате присоединения электрофила π-связи. σ-комплекс — это не что иное, как карбокатион, образованный путем присоединения катиона к π-связи.

Координационная полимеризация. Полимеризация, при которой растущий конец полимера содержит связь углерод — металл.

Кумулированные двойные связи. Такое расположение двойных связей в молекуле, при котором они разделены лишь *sp*-гибридизованным атомом углерода. Простейшая молекула с двумя кумулированными двойными связями — аллен. Структура аллена уже обсуждалась нами в разд. 4.2.

$$\mathrm{H_2C{=}C{=}CH_2}$$ аллен (центральный атом — *sp*, крайние — sp^2)

Ненасыщенное соединение. Соединение, в котором не все атомы углерода находятся в состоянии sp^3-гибридизации. Такие соединения содержат атомы углерода, способные присоединять по меньшей мере один заместитель.

Олефин. Старое название алкена. Этилен, как известно, реагирует с хлором, образуя жидкий 1,2-дихлорэтан ($ClCH_2CH_2Cl$), вследствие чего этилен издавна называли маслообразующим газом (olefiant gas). Со временем название сократилось до олефина и стало обозначать весь класс соединений, содержащих двойную связь.

Переносчик цепи. Реагент, завершающий реакцию переноса цепи.

Полимер. Макромолекула, построенная из повторяющихся звеньев одного или нескольких различных типов; молекулярный вес таких молекул нередко достигает сотен тысяч. Полимер, построенный из одинаковых звеньев, называют гомополимером, построенный из различных звеньев,— гетерополимером. Помимо других способов классификации полимеры разделяют также на аддиционные, координационные и поликонденсационные.

Правило Марковникова. Правило, согласно которому при присоединении несимметричного реагента (H — Z) к несимметричному алкену ($HRC{=}CR_2$) атом водорода реагента H — Z присоединяется к атому углерода при двойной связи, несущему наибольшее число атомов водорода:

$$HRC{=}CR_2 + H{-}Z \rightarrow HHRC{-}CR_2Z$$

В основе правила лежит следующее: из двух конкурирующих реакций быстрее протекает та, в которой активированный комплекс имеет наименьшую энергию. Присоединение H — Z протекает через карбокатион, причем более стабильный катион возникает быстрее.

$$HRC{=}CR_2 \xrightarrow[\text{быстрее}]{H^\oplus} H{-}CHR{-}\overset{\oplus}{C}R{-}R \quad \text{третичный карбокатион}$$

$$HRC{=}CR_2 \xrightarrow[\text{медленнее}]{H^\oplus} H{-}\overset{\oplus}{C}R{-}CHR{-}R \quad \text{вторичный карбокатион}$$

Даже реакции, протекающие против правила Марковникова, теоретически следуют этому правилу, проходя через наиболее стабильные промежуточные соединения.

$$HRC{=}C(\overset{\oplus}{N}R_3)R \xrightarrow[\text{быстрее}]{H^\oplus} R{-}\overset{\oplus}{C}H{-}CH(\overset{\oplus}{N}R_3){-}R \quad \text{положительные заряды разделены (более устойчив)}$$

$$HRC{=}C(\overset{\oplus}{N}R_3)R \xrightarrow[\text{медленнее}]{H^\oplus} R{-}CH_2{-}\overset{\oplus}{C}(\overset{\oplus}{N}R_3){-}R \quad \text{положительные заряды рядом (менее устойчив)}$$

***цис*-Присоединение.** Присоединение обоих фрагментов молекулы с одной и той же стороны π-связи. Классическим примером *цис*-присоединения является каталитическое гидрирование двойной связи. Иногда употребляется термин *син*-присоединение.

Присоединение по правилу Марковникова. Реакция присоединения, которая следует правилу Марковникова.

Присоединение против правила Марковникова. Присоединение реагента H — Z к несимметричному алкену таким образом, что атом водорода реагента H — Z связывается

с атомом углерода, несущим наименьшее число атомов водорода.

$$HRC{=}CR_2 + H{-}Z \rightarrow HRZC{-}CR_2H$$

Классическим примером присоединения против правила Марковникова является свободнорадикальное присоединение бромистого водорода к алкену; известны также и некоторые ионные реакции присоединения против этого правила (разд. 8,6 и задачи 41, 42).

Проба Байера. Проба на наличие групп, окисляющихся под действием холодного разбавленного нейтрального раствора перманганата калия. Положительная проба состоит в исчезновении фиолетовой окраски перманганат-иона и образовании бурого осадка диоксида марганца MnO_2. Положительную пробу Байера дают углерод-углеродные двойные связи, тройные связи и альдегиды. Иногда эту пробу называют пробой Байера на ненасыщенность.

Реакция внедрения. Реакция, в ходе которой карбен внедряется в связь С — Н. Этот тип реакций характерен для карбенов.

$$H_2C\colon + R{-}H \rightarrow R{-}CH_2{-}H$$

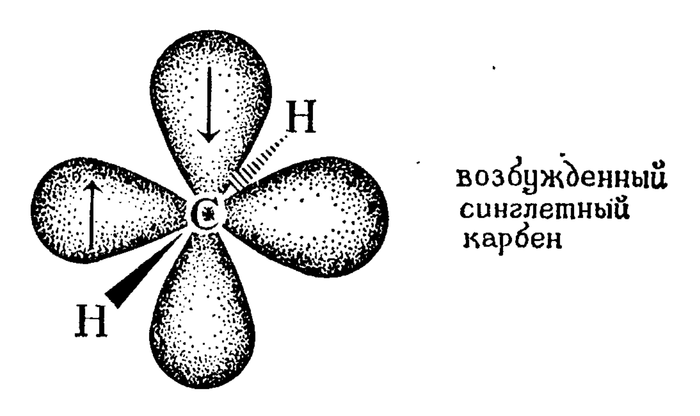
Реакция переноса цепи. Одновременный обрыв одной цепи и возникновение другой. В приведенном ниже примере обрыв растущей цепи полистирола завершается реакцией цепи с тетрахлоридом углерода. Возникающий при этом трихлорметильный радикал, реагируя с молекулой стирола, начинает новую полимерную цепь. Можно считать, что агент передачи цепи и мономер конкурируют друг с другом в процессе роста цепи.

$$\boxed{\text{полистирол}}{\sim}CH_2{-}\dot{C}H(C_6H_5) + CH_2{=}CHC_6H_5 \xrightarrow{\text{полимеризация}} \boxed{\text{полистирол}}{\sim}CH_2{-}CH(C_6H_5){-}CH_2{-}\dot{C}H(C_6H_5)$$

$$\boxed{\text{полистирол}}{\sim}CH_2{-}\dot{C}H(C_6H_5) + CCl_4 \xrightarrow{\text{перенос цепи}} \boxed{\text{полистирол}}{\sim}CH_2{-}CHCl(C_6H_5) + \cdot CCl_3$$

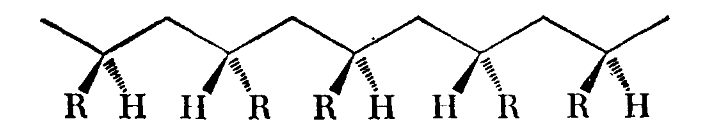
$$\cdot CCl_3 + CH_2{=}CHC_6H_5 \xrightarrow[\text{цепи}]{\text{начало новой полимерной}} Cl_3C{-}CH_2{-}\dot{C}H(C_6H_5)$$

Синглетный карбен. Карбен, в котором несвязанные электроны спарены. В данной главе внимание было сосредоточено на синглетном карбене, в котором несвязанные электроны находились на одной орбитали, т. е. на устойчивом состоянии синглетного карбена. Но существует еще другая форма синглетного карбена, так называемое «возбужденное» синглетное состояние. В этом возбужденном состоянии электроны все еще спарены, однако они остаются на отдельных *p*-орбиталях *sp*-гибридизованного атома углерода.



Синдиотактический полимер. Полимер, в котором заместители у атомов углерода основной полимерной цепи расположены регулярно попеременно то по одну, то по дру-

гую сторону этой цепи.



Сопряженные двойные связи. Расположение чередующихся простых и двойных связей. Простейшая молекула, содержащая две сопряженные двойные связи, это бутадиен-1,3. (Дальнейшее развитие этого понятия дается в гл. 13.)

Триплетный карбен. Карбен, в котором спины электронов не спарены.

Экзоциклическая двойная связь. Двойная связь, у которой только один из образующих ее sp^2-гибридизованных атомов углерода находится в цикле.

Электрофильное присоединение. Присоединение, начинающееся с реакции положительно заряженной частицы с π-связью.

Эндоциклическая двойная связь. Двойная связь, у которой оба образующих ее sp^2-гибридизованных атома углерода находятся в цикле.

ЗАДАЧИ

33. Нарисуйте структурные формулы всех изомерных алкенов формулы C_6H_{12}. Назовите их и обозначьте конфигурацию каждого.

34. Обозначьте следующие соединения по E, Z-системе:

а) $(H)(H_3C)C{=}C(CH_2Br)(CH_2Cl)$

б) $(D_3C)(ClH_2C)C{=}C((CH_2)_3Cl)(CH_2CH(CH_3)CH_2Cl)$

в) $H\ddot{N}{=}\ddot{N}H$

г) CH₃

д) Cl Cl Cl Cl

е) $(H_3C)(C_2H_5)C{=}\ddot{N}OH$

ж) $((CH_3)_2C(NH_2))(C_6H_5)C{=}C(N(CH_3)_2)(CH_3)$

35. Предскажите основные продукты реакции *цис-* и *транс*-2-бутенов с каждым из следующих соединений:

а) H_2O, $H^{\oplus}$
б) CH_3OH, HCl (сухой)
в) ICl
г) BrCl
д) O_3 (окислительная обработка)
е) $KMnO_4$ (холодный разбавленный щелочной раствор)
ж) OsO_4/H_2O_2
з) $Br_2 + Cl^{\ominus}$
и) B_2H_6 с последующим действием CH_3CO_2H
к) B_2H_6 с последующим действием CH_3CO_2D
л) B_2D_6 с последующим действием CH_3CO_2H
м) концентрированная H_2SO_4 (на холоду)
н) Cl_2/H_2O
о) $Pt/D_2/CH_3OH$ как растворитель
п) DCl
р) CH_2 (синглетная форма)
с) CH_2 (триплетная форма)
т) $CHCH_3$ (синглетная форма)
у) $CHCH_3$ (триплетная форма)

36. Как превратить циклогексен в следующие соединения:

а) циклогексан
б) *цис*-1,2-дидейтероциклогексан
в) адипиновая кислота [$HO_2C(CH_2)_4CO_2H$]

г) адипиновый альдегид [$OHC(CH_2)_4CHO$]
д) *транс*-1,2-дибромциклогексан
е) 3-бромциклогексен
ж) 3-хлорциклогексен
з) хлорциклогексан
и) дейтероциклогексан ($C_6H_{11}D$) — два способа
к) циклогексилбисульфат
л) циклогексанол ($C_6H_{11}OH$)
м) 1,2-дибром-3-хлорциклогексан (смесь изомеров)
н) 1,2,3-тридейтероциклогексан

37. Предложите способы синтеза следующих веществ, исходя из пропана и других необходимых реагентов.
Назовите все продукты

а) $CH_3CHBrCH_3$
б) CH_3CHICH_3
в) $CH_3CH{=}CH_2$
г) $CH_3CH_2CH_2Br$
д) $CH_3CHBrCH_2Br$
е) $CH_3CH_2CH_2Cl$
ж) $ClCH_2CH{=}CH_2$
з) $CH_2DCH{=}CH_2$
и) CH_3CHDCH_2D
к) $CH_2DCHDCH_2D$
л) $CH_3CH_2CH_2D$
м) $CH_3CH_2CH_2CN$
н) CH_3CHDCH_3
о) $CH_3CH_2CH_2OH$
п) $CH_2{=}CHCH_2OH$
р) $CH_3CH(CN)CH_3$
с) CH_3CHO
т) CH_3CO_2H
у) $CH_3CH(OH)CH_2OH$

38. Найдите ошибки в синтезах, приведенных ниже. Предложите свои исправления и исходные вещества для получения желаемых конечных продуктов.

а) $C_2H_6 \xrightarrow[h\nu]{F_2} CH_3CH_2F \xrightarrow[\text{спирт}]{KOH} CH_2{=}CH_2$

б) циклогексадиен $\xrightarrow[400\,°C]{Cl_2}$ хлорциклогексадиен (Cl) $\xrightarrow[H_2O]{Mg}$ (MgCl) $\xrightarrow{CD_4}$ (D)

в) октагидронафталин $+ H_2 \xrightarrow[\text{бензол}]{((C_6H_5)_3P)_3RhCl}$ декалин $\xrightarrow[h\nu]{Br_2}$ 9,10-дибромдекалин (Br, Br) $\xrightarrow{Mg/(C_2H_5)_2O}$ (MgBr, MgBr) $\xrightarrow{D_2O}$ (D, D)

(нестереоспецифично)

г) $CH_2{=}CH{-}\underset{(S)\,|\,(CH_2)_4CH_3}{\overset{H}{C}}{-}CH_3 \xrightarrow{HCl} H_3C{-}\underset{H}{\overset{Cl}{C}}{-}\underset{(CH_2)_4CH_3}{\overset{H}{C}}{-}CH_3 \xrightarrow[H_2O]{KOH}$

$\rightarrow CH_3{-}CH{=}\overset{CH_3}{C}{-}(CH_2)_4CH_3 \xrightarrow{N_2H_2} CH_3CH_2{-}\underset{(R)\,|\,(CH_2)_4CH_3}{\overset{H}{C}}{-}CH_3$

39. а) Какие продукты получатся при озонолизе перечисленных ниже соединений, сопровождаемом восстановительной обработкой? б) Как изменятся продукты озонолиза, если способ обработки будет окислительным? Представьте себе, что реагируют все двойные

связи. в) Назовите все перечисленные ниже соединения.

а) б) в) г) д) е) ж) з) и) к) л) м)

40. Объясните следующую реакцию:

$$CH_3CH{=}CHBr \xrightarrow{HCl} CH_3CH_2CHBrCl$$

41. Акриловая кислота ($H_2C{=}CH - CO_2H$) при взаимодействии с HCl дает соединение **А**, но не дает **Б**. Как вы можете это объяснить?

$ClCH_2CH_2CO_2H$ $CH_3CHClCO_2H$

А Б

42. В условиях ионного присоединения метиленциклобутан реагирует с HCl, образуя **А**; метиленциклогексан в тех же условиях дает **Б**. Объясните это.

H, CH_2Cl; CH_3, Cl

А Б

43. При взаимодействии спирта **А** с серной кислотой на холоду образуется несколько продуктов, среди них **Б** и **В**. Объясните их образование.

CH_3, CH_2OH → CH_3 + CH_3, OSO_3H

А Б В

44. Ионное присоединение I_2, IBr и ICl к этилену протекает с относительными скоростями $1{,}3 \cdot 10^3$ и $1 \cdot 10^5$ соответственно. Объясните причину такого различия скоростей.

45. Одно из объяснений *транс*-присоединения HCl к 1,2-диметилциклопентену состоит в согласованной реакции алкена с двумя молекулами HCl:

H–Cl, CH_3, CH_3, H–Cl ⟶ Cl, CH_3, H + $H^{\oplus}$ + $Cl^{\ominus}$

Каким образом можно экспериментально установить отличие этого механизма от предложенного ранее в тексте.

46. Один из двух изомеров циклооктена был получен в оптически активной форме. Определите с помощью моделей, какой из изомеров может обладать оптической активностью, и укажите «центр» хиральности.

47. Пропен, выделенный из незавершенной реакции пропена с DCl/D_2O, не содержит дейтерия. Что можно в таком случае сказать о механизме гидратации?

48. Тетрацианэтилен получают при взаимодействии диброммалононитрила с цинком и медью. Основываясь на механизме α-элиминирования, объясните, как может обра-

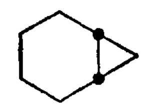
зовываться тетрацианэтилен в этих условиях.

$$2NC-\underset{Br}{\overset{Br}{C}}-CN \xrightarrow[\text{нагревание}]{Cu} (NC)_2C=C(CN)_2$$

диброммалононитрил — тетрацианэтилен

49. Озонолиз (с окислительной обработкой) привел химика к заключению, что он работал с 1,5-циклооктадиеном, в то время как на самом деле он имел образец 1,5-гексадиена. а) Догадываетесь ли вы о причине ошибки? б) Как можно избежать этой ошибки?

50. При взаимодействии тетраметиламмонийхлорида $[(CH_3)_4\overset{\oplus}{N}\ Cl^{\ominus}]$ с фенилнатрием ($C_6H_5^{\ominus}Na^{\oplus}$) (сильным основанием) в присутствии циклогексена одним из продуктов оказывается норкаран. Объясните, как он образуется.



норкаран

51. Какая межмолекулярная сила или силы удерживают молекулы полимера (скажем, поливинилхлорида) близко друг к другу? Учитывая это, как вы объясните влияние пластификатора на физические свойства полимера?

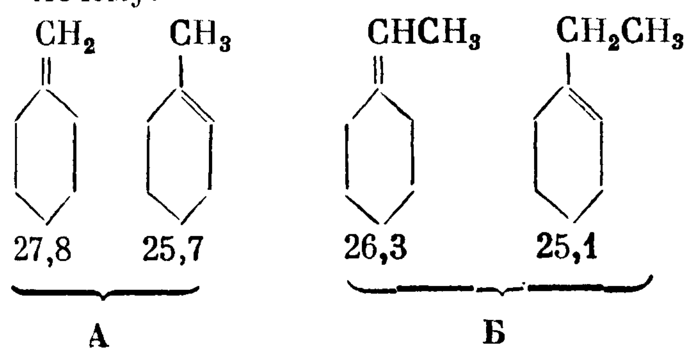
52. Присоединение BH_3 по двойной связи протекает под кинетическим контролем, т. е. первоначальный продукт реакции тот, который быстрее образуется. Если аддукт какого-либо неразветвленного алкена с BH_3 нагревать до разложения (разложение здесь приводит к потере BH_3 и регенерации алкена), затем полученный продукт подвергнуть озонолизу (с восстановительной обработкой), то получается во всех случаях формальдегид независимо от исходного алкена. а) Каковы возможные структуры предшествующих алкилборанов? б) Каков истинный предшественник, если бор вступает в наименее затрудненное положение? в) Как вы можете доказать структуру этого аддукта?

53. При свободнорадикальном присоединении Br_2 к циклогексену основным продуктом реакции при условии высокой концентрации Br_2 оказывается 1,2-дибромциклогексан, а в случае низкой концентрации Br_2 — 3-бромциклогексен. а) Как влияет концентрация Br_2 на выход продуктов реакции, представленной ниже? б) Использовав эту информацию, предложите механизм превращения циклогексена в 3-бромциклогексен под действием N-бромсукцинимида.

$$\text{циклогексен} + Br_2 \xrightarrow{RO^{\bullet}} \text{1,2-дибромциклогексан (Br, Br)} + \text{3-бромциклогексен (Br)}$$

54. При взаимодействии этилена с диблораном образуется триалкилборан; реакция диборана с 2-метил-2-бутеном приводит к диалкилборану, а 2,4,4-триметил-2-пентен в этих же условиях дает моноалкилборан. а) Какова структура этих аддуктов (не уточняя стереоизомеры)? б) Объясните зависимость результатов этой реакции от степени алкилирования исходных алкенов.

55. Как известно, эндоциклическая двойная связь в шестичленном цикле при прочих равных условиях более устойчива, чем экзоциклическая двойная связь. Однако в приведенных ниже примерах теплоты гидрирования пары соединений **А** не могут служить доказательством этого положения, а теплоты гидрирования соединений **Б** подтверждают его. Почему?



теплоты гидрирования в ккал/моль

56. Стереоспецифическое свободнорадикальное присоединение встречается гораздо реже, чем стереоспецифическое ионное присоединение, и является скорее всего *исключением* из правила. Однако при низких температурах (порядка —70 °С) *цис*-2-бутен присоединяет DBr в условиях свободнорадикального процесса, образуя *трео*-3-дейтеро-2-бромбутан; в этих же условиях *транс*-2-бутен дает соответствующий *эритро*-изомер. Какова стереохимия присоединения DBr в этих условиях? Как объяснить образование рацемического продукта в каждом случае?

57. 1-Метоксициклогексен (представитель класса *виниловых эфиров*) превращается в циклогексанон в присутствии разбавленной кислоты. Предложите механизм этого превращения, используя два различных процесса — присоединение и элиминирование.

$$\text{O—CH}_3 \xrightarrow{H_3O^{\oplus}} \text{O} + CH_3OH$$

58. Каталитическое восстановление 1,2-диметилциклогексена (H_2/Pt, 25 °С, растворитель — CH_3CO_2H) дает 86% *цис-* и 14% *транс*-1,2-диметилциклогексана. *транс*-Изомер может образоваться либо при нестереоспецифическом восстановлении двойной связи (когда оба изомера возникают в начале восстановления), либо в результате изомеризации менее стабильного *цис*-изомера. а) Как можно различить эти два пути образования *транс*-изомера? б) Предложите механизм изомеризации кинетически предпочтительного *цис*-изомера в термодинамически более выгодный *транс*-изомер. в) Нарисуйте энергетическую кривую для данного случая.

$$CH_3,\ CH_3 \xrightarrow{H_2} CH_3,\ CH_3\ (86\%) + CH_3,\ CH_3\ (14\%)$$

59. Синглетный карбен, присоединяясь по π-связи *цис*-2-бутена, образует производное циклопропана, которое невозможно расщепить на энантиомеры. Однако продукт присоединения триплетного карбена к *цис*-2-бутену может быть в принципе расщеплен. а) Объясните эти различия. б) Можно ли ожидать аналогичного поведения от циклобутена и циклодецена?

60. Объясните следующие реакции. (Ваше объяснение должно включать механизм в тех случаях, когда это возможно.)

а) $H_2C{=}CHF + HF \rightarrow H_3C{-}CHF_2$ скорее, чем $FCH_2{-}CH_2F$

б) Br, H + HBr $\xrightarrow{h\nu}$ Br, Br, а не Br Br

в) $CH_3CH{=}CHCH_2CH_3 \xrightarrow[CH_3OH]{Cl}$
$CH_3CH(OCH_3)CHClCH_2CH_3$ (50%)
$CH_3CHClCH(OCH_3)CH_2CH_3$ (35%)
$CH_3CHClCHClCH_2CH_3$ (15%)

г) $(CH_3)_2C{=}CH_2 + CH_2{=}CH_2 + HCl \rightarrow ClCH_2CH_2C(CH_3)_3$

д) $BrCH_2CH_2F + SbF_5 \xrightarrow[-60\ ^\circ C]{} H_2C{-}CH_2\ (Br^{\oplus})\ SbF_6^{\ominus}$

е) $CH_2{=}CH_2 + ICl \rightarrow ICH_2CH_2Cl$

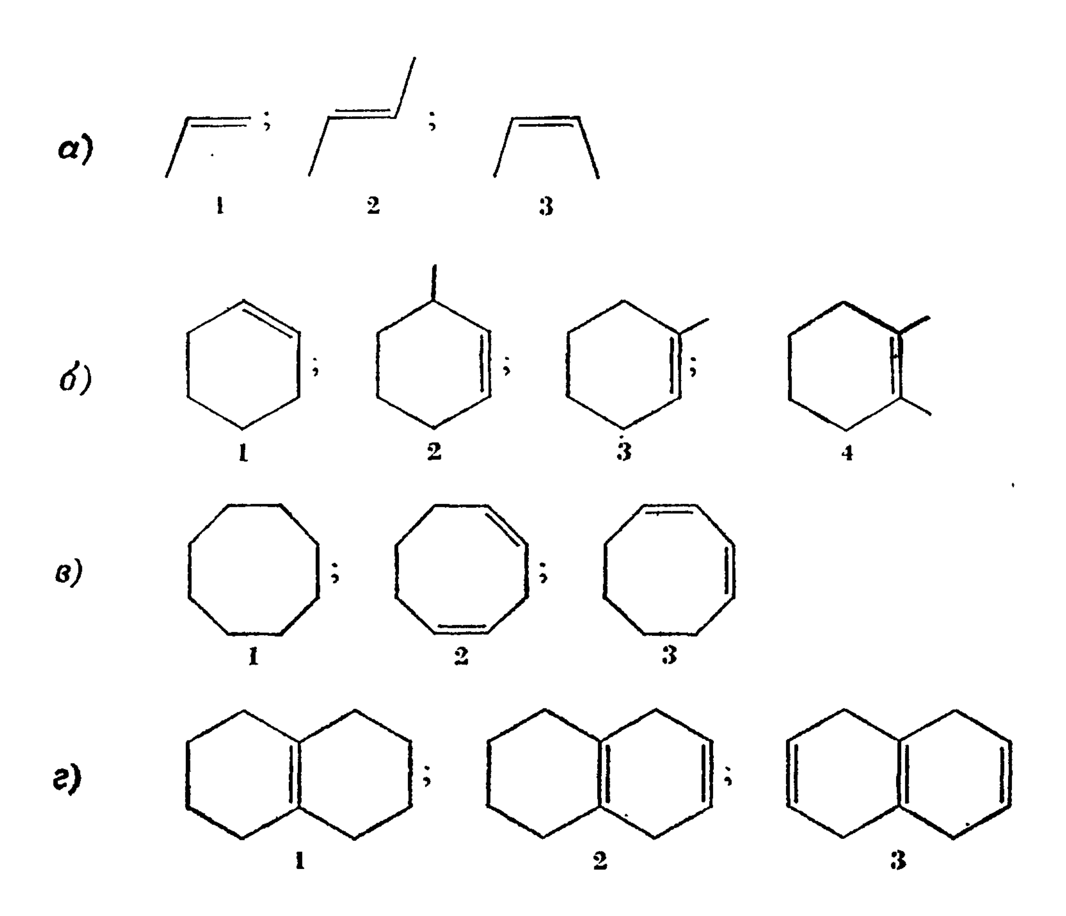
61. Полимеризация всегда протекает экзотермически. Чем это объясняется?

62. Можно ли придумать другие названия для *атактического*, *изотактического* и *синдиотактического* полимеров, используя R,S-номенклатуру? Объясните это.

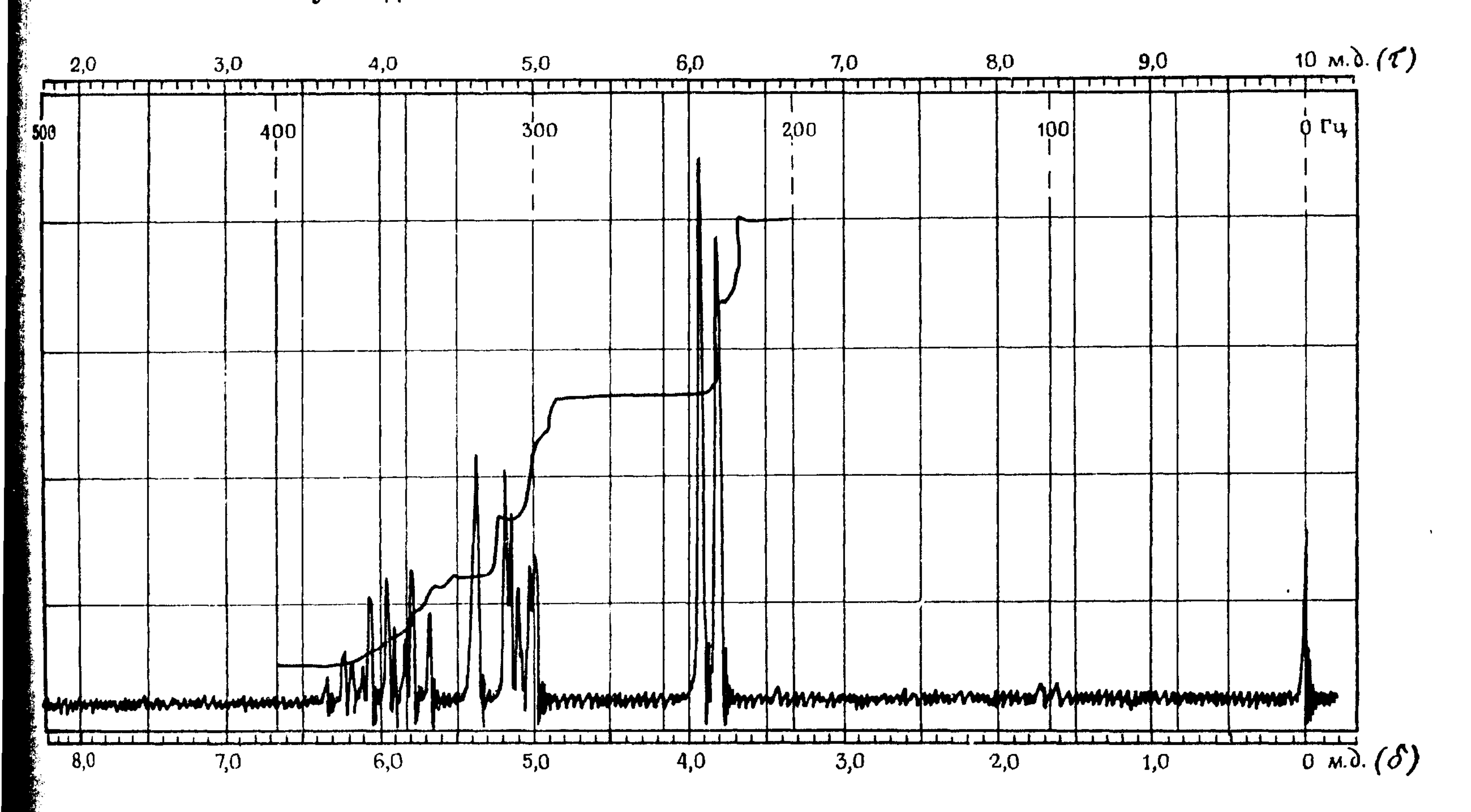
63. Этилен полимеризуется просто при нагревании в присутствии кислорода под высоким давлением. Какова роль кислорода в этом процессе?

*64.** При взаимодействии метиленциклогексана с трифторуксусной кислотой CF_3CO_2H образуются два соединения (А и Б) одной и той же формулы $C_9H_{13}O_2F_3$. В спектре ЯМР соединения А наблюдается узкий синглет (3Н), которого нет в спектре соединения Б. а) Напишите структурные формулы для соединений А и Б. б) Какое из этих соединений образуется в большем количестве?

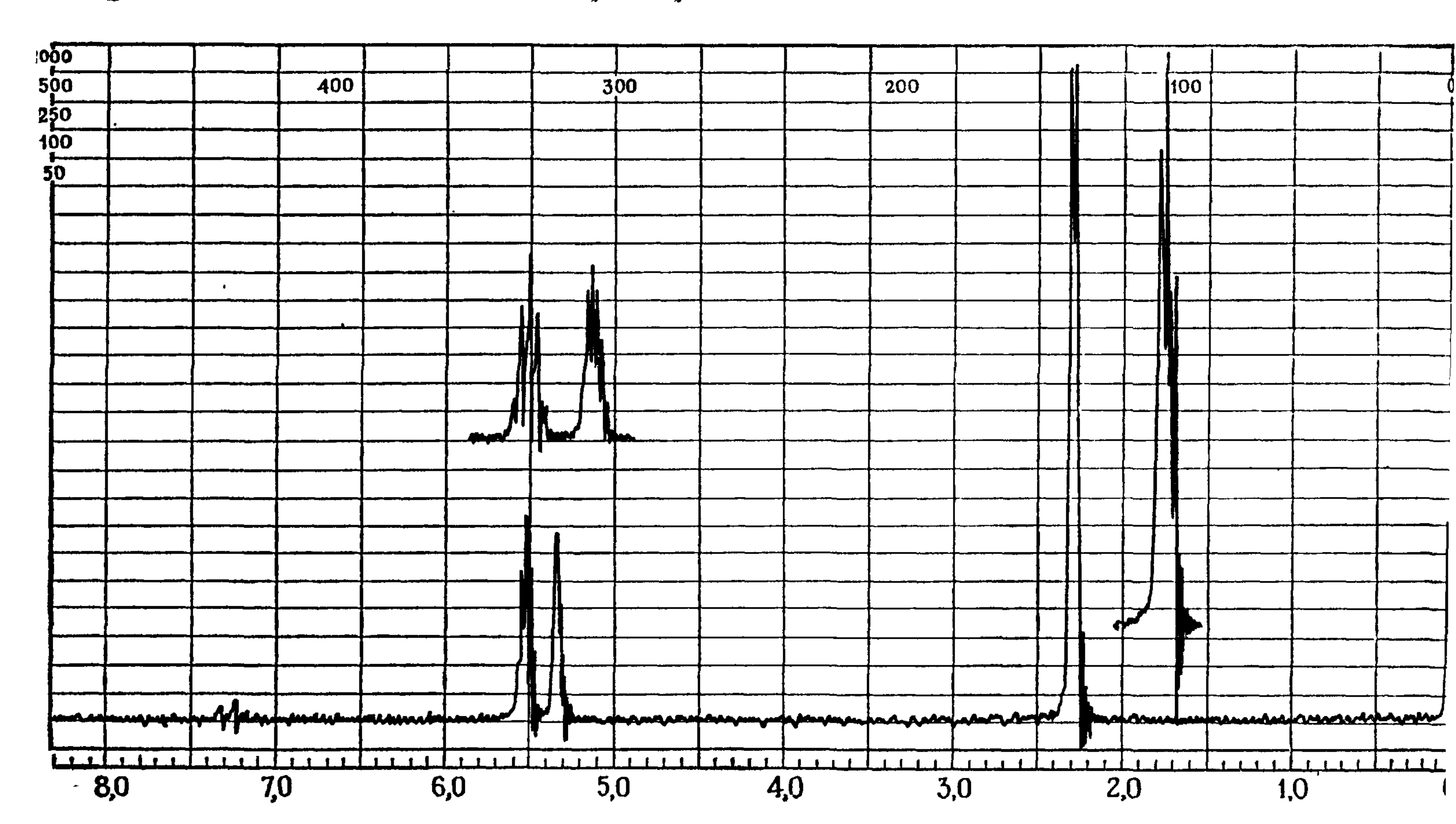
*65.** Предложите химические или спектральные методы анализа для установления различий между отдельными соединениями в каждой из следующих групп. Подтвердите свои предложения.



*66.** Ниже приведены ЯМР-спектры аллилбромида и 2-бромпропена. Какой спектр относится к какому соединению? Объясните ваш ответ.



* Решение этой задачи требует знания спектроскопии.


1000
500
250
100
50
400
300
200
100
0
8,0
7,0
6,0
5,0
4,0
3,0
2,0
1,0

9. АЛКИНЫ

9.1. ВВЕДЕНИЕ

Алкинами называются углеводороды, содержащие тройную углерод-углеродную связь —C≡C—. Простые алкины характеризуются общей формулой C_nH_{2n-2}. Простейший представитель этого класса — ацетилен C_2H_2, поэтому алкины называют также «ацетиленами» или «замещенными ацетиленами».

В этой главе особое внимание будет уделено сравнению двух классов ненасыщенных соединений (т. е. соединений, содержащих углерод-углеродные π-связи) — алкенов и алкинов. В настоящее время реакции алкенов изучены глубже, чем реакции алкинов, однако оба этих класса все еще остаются объектом интенсивных лабораторных и промышленных исследований.

Данная глава начинается изучением номенклатуры алкинов, а затем будут рассмотрены реакции алкинов с точки зрения их кислотных свойств. После широкого обзора химических способов получения солей алкинов мы остановимся на некоторых методах получения алкинов. Затем мы изучим некоторые реакции присоединения к тройной связи: присоединение галогенов, галогеноводородов, воды и диборана. Далее будут представлены реакции окисления алкинов и восстановления. В конце главы обсуждены спектральные свойства алкинов.

Природа тройной связи была уже рассмотрена нами в гл. 2. Возможно, вы захотите вернуться к этим вопросам, которые описаны в разд. 2.8.

9.2. НОМЕНКЛАТУРА

Правила построения названий *алкинов* в системе IUPAC такие же, как и для *алкенов*, с той разницей, что вместо окончания *-ен* прибавляют окончание *-ин*.

$H{-}C\equiv C{-}H$ — этин

$H_3C{-}C\equiv C{-}H$ — пропин

$H_3C{-}C\equiv C{-}CH_3$ — 2-бутин

$H_3C{-}C\equiv C{-}CH_2{-}CH_3$ — 2-пентин

$$\begin{array}{l} H_2C{-}C\equiv C{-}CH_2 \\ \;\;| \qquad\qquad\quad | \\ H_2C{-}(CH_2)_4{-}CH_2 \end{array}$$
циклодецин

$H_2C{=}CH{-}CH{=}CH{-}C\equiv C{-}H$ — 1,3-гексадиен-5-ин

Ниже приведены названия алкинов в другой системе, где за основу взят «ацетилен».

$H{-}C\equiv C{-}H$ — ацетилен

$H_3C{-}C\equiv C{-}H$ — метилацетилен

$H_3C{-}C\equiv C{-}CH_3$ — диметилацетилен

$H_3C{-}C\equiv C{-}C_6H_5$ — метилфенилацетилен

$$\begin{array}{l} CH_2{-}C\equiv C{-}CH_2 \\ \;\;| \qquad\qquad\quad | \\ CH_2{-}(CH_2)_4{-}CH_2 \end{array}$$
циклооктаметиленацетилен

$H_2C{=}CH{-}C\equiv CH$ — винилацетилен

Иногда встречаются еще такие названия, как «этинил» ($H-C{\equiv}C-$) и «пропаргил» ($H-C{\equiv}C-CH_2-$).

$$H-C\equiv C-Cl \qquad H-C\equiv C-CH_2-CN$$

этинилхлорид — цианистый пропаргил

---

1. Назовите следующие соединения:

а) $HC{\equiv}CCH_3$ д) $C_6H_5C{\equiv}CH$
б) $DC{\equiv}CCH_3$ е) $H_2C{=}CHC{\equiv}CH$
в) $DC{\equiv}CCD_3$ ж) $H_2C{=}C(CH_3)C{\equiv}CH$
г) $HC{\equiv}CCH_2Cl$ з) $CH_3CH_2C{\equiv}CC(CH_3)_3$

2. Соединение C_3Cl_4 содержит только один *sp*-гибридизованный атом углерода. Какова его структура?

9.3. КИСЛОТНОСТЬ АЛКИНОВ

Кислотные свойства соединения, т. е. его способность служить донором протонов, легче всего объяснить на примере минеральных кислот — серной или соляной. Кислотные свойства водных растворов соляной кислоты обусловлены способностью хлорид-иона образовывать водородные связи с молекулами воды, а также электроотрицательностью самого хлора. Кислотность серной кислоты в большой мере объясняется резонансной стабилизацией бисульфат-аниона $HOSO_3^{\ominus}$.

$$HO-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}-O^{\ominus} \longleftrightarrow HO-\overset{\overset{O^{\ominus}}{|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}=O \longleftrightarrow HO-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O^{\ominus}}{|}}{S}}=O$$

Общеизвестно, что кислотность атома водорода возрастает по мере увеличения электроотрицательности элемента, с которым он связан. Известен следующий порядок изменения электроотрицательности в ряду элементов: $F > O > N > C$. Из этого ряда становится понятным тот факт, что **СН-кислоты** (т. е. соединения, в которых кислый атом водорода связан с углеродом) весьма редко упоминаются в начальных курсах химии.

Углеводороды непохожи на обычные кислоты: они не окрашивают лакмус в красный цвет и не имеют кислого вкуса, характерного для кислот. Однако нельзя забывать, что вода имеет *сравнительно* слабые основные свойства, а углеводороды начинают проявлять кислотные свойства лишь в присутствии оснований более сильных, чем вода. Кислотность ряда соединений представлена в табл. 9-1, из которой видно, что соляная кислота почти в 10^{12} раз сильнее уксусной, а уксусная в 10^{21} раз более сильная кислота, чем ацетилен. Таким образом, соляная кислота почти в 10^{33} раз сильнее как кислота, чем ацетилен!

Соединения с концевой ацетиленовой группой $R-C{\equiv}C-H$ являются слабыми кислотами, как и ацетилен. По-видимому, причиной кислотности алкинов является сильно выраженный *s*-характер *sp*-орбитали, участвующей в связи углерод—водород (разд. 2-9). *s*-Характер в *sp*-гибридизованной орбитали проявляется в том, что в связи с $C_{sp}-H$ электроны располагаются значительно ближе к ядру углерода, чем к ядру водорода. Это облегчает отрыв атома водорода от такой связи с помощью основания.

Таблица 9-1

Кислотность некоторых соединений

Соединение	Формула [a]	K_a [б]
Хлорная кислота	$HClO_4$	10^{10}
Иодистоводородная кислота	HI	10^{10}
Соляная кислота	HCl	10^{7}
Азотная кислота	HNO_3	$10^{2,3}$
Уксусная кислота	CH_3CO_2H	$10^{-4,8}$
Этиловый спирт	CH_3CH_2OH	10^{-16}
Ацетилен	$HC \equiv CH$	10^{-26}
Аммиак	NHH_2	10^{-35}

[a] Кислый атом водорода выделен жирным шрифтом.

[б] K_a определяет положение равновесия $HA \rightleftarrows H^{\oplus} + A^{\ominus}$; $K_a = [H^{\oplus}][A^{\ominus}]/[HA]$. Большие величины K_a относятся к более сильным кислотам; для них в качестве стандартного основания принята вода. Слабые кислоты (например, ацетилен) не протонируются водой, и их величины K_a определены в других системах основание/растворитель, а затем экстраполированы к водным растворам.

В силу указанной кислотности водородных атомов, входящих в C_{sp}—H-связь, алкины реагируют с сильными основаниями, образуя соли. Ацетилен взаимодействует с *сильными* основаниями, образуя соли, называемые *ацетиленидами*.

Общая схема реакции:

$$\underset{\text{алкин}}{R-C\equiv C-H} + \underset{\text{основание}}{M^{\oplus}B^{\ominus}} \xrightarrow{-BH} \underset{\text{ацетиленид}}{M^{\oplus}\ R-C\equiv C:^{\ominus}}$$

Примеры:

$$\text{а)}\ CH_3-C\equiv C-H + \underset{\text{амид натрия}}{Na^{\oplus}NH_2^{\ominus}} \xrightarrow{-NH_3} Na^{\oplus}\ CH_3-C\equiv C:^{\ominus}$$

$$\text{б)}\ H-C\equiv C-H + \underset{\text{гидрид натрия}}{Na^{\oplus}H^{\ominus}} \xrightarrow{-H_2} Na^{\oplus}\ H-C\equiv C:^{\ominus}$$

Если основание, получив протон от ацетилена, становится более сильной кислотой, чем ацетилен, это препятствует образованию ацетиленида: вновь образованная кислота немедленно репротонирует ацетиленид-анион. Амиды металлов можно применять для получения ацетиленидов, так как кислотные свойства аммиака выражены слабее, чем у ацетилена (табл. 9-1). Амид натрия получают реакцией натрия с жидким аммиаком в присутствии железа. Амид-анион $NH_2^{\ominus}$ играет роль основания при получении ацетиленида.

$$Na + NH_3 \xrightarrow[\text{жидк. } NH_3]{Fe} NaNH_2 + {}^1/_2H_2$$

3. Определите, что является кислотой, а что — основанием в приведенных ниже реакциях. Если окажется несколько кислот или несколько оснований, расположите их в порядке возрастания их характерных свойств.

а) $HCl + H_2O \rightleftarrows H_3O^{\oplus} + Cl^{\ominus}$

б) $HCl + OH^{\ominus} \rightleftarrows H_2O + Cl^{\ominus}$

в) $HC{\equiv}CH + NH_2^{\ominus} \rightleftarrows HC{\equiv}C^{\ominus} + NH_3$

г) $HC{\equiv}C^{\ominus} + NH_4^{\oplus} \rightleftarrows HC{\equiv}CH + NH_3$

4. Что ошибочно в следующем высказывании? «Аммиак не является основанием, поскольку он не реагирует с этаном (с образованием $CH_3CH_2^{\ominus}$ и $NH_4^{\oplus}$)».

Алкены и алканы — недостаточно сильные кислоты, чтобы образовать соли при реакции с амидом натрия:

$$R_2C{=}CH_2 + NaNH_2 \rightarrow \text{реакция не идет}$$

$$R_3C{-}CH_3 + NaNH_2 \rightarrow \text{реакция не идет}$$

Вода — значительно более сильная кислота, чем ацетилен или его производные, поэтому при добавлении воды к ацетиленидам натрия можно выделить ацетилен или другие его производные с концевой тройной связью.

Общая схема реакции:

$$\underset{\text{ацетиленид натрия}}{R{-}C{\equiv}C^{\ominus}Na^{\oplus}} + H_2O \rightarrow \underset{\text{алкин с концевой тройной связью}}{R{-}C{\equiv}C{-}H} + Na^{\oplus}OH^{\ominus}$$

Пример:

$$CH_3CH_2C{\equiv}C^{\ominus}Na^{\oplus} + H_2O \rightarrow CH_3CH_2C{\equiv}C{-}H + Na^{\oplus}OH^{\ominus}$$

Используя D_2O вместо воды можно ввести дейтерий в молекулу алкина:

$$CH_3CH_2CH_2C{\equiv}C^{\ominus}Na^{\oplus} + D_2O \rightarrow CH_3CH_2CH_2C{\equiv}C{-}D + Na^{\oplus}OD^{\ominus}$$

5. С помощью каких химических методов вы сможете разделить смесь 1-бутина (т. кип. 8 °С) и 2-бутина (т. кип. 27 °С) и затем выделить каждое вещество?

6. Вам дали отдельные образцы 1-бутина, 1-бутена и октана. С помощью каких реакций вы сможете их идентифицировать?

7. Этан не реагирует с амид-ионом. Что произойдет, если вы смешаете $CH_3CH_2^{\ominus}$ и NH_3? Почему?

8. а) Какой газ выделяется при взаимодействии метилмагнийбромида с 1-гексином? б) Какой нелетучий продукт выделяется в этой реакции?

АЦЕТИЛЕНИДЫ. Натриевые соли алкинов являются истинными солями. Другими словами, они содержат ацетиленид-анион и катион натрия. Что же касается «солей» ацетиленов с тяжелыми металлами (например, Ag, Cu, Hg), то это не в полном смысле слова соли. «Соли» тяжелых металлов с алкинами, содержащими концевую тройную связь, представляют собой ковалентно построенные соединения, нерастворимые в воде: они осаждаются из водного раствора. Осаждением ацетиленида серебра ($R{-}C{\equiv}C{-}Ag$) и определяют наличие *концевой* тройной связи.

$$\underset{\text{алкин с концевой тройной связью}}{R{-}C{\equiv}C{-}H} + Ag(NH_3)_2^{\oplus}NO_3^{\ominus} \rightarrow R{-}C{\equiv}C{-}Ag + NH_4^{\oplus}NO_3^{\ominus} + NH_3$$

$$\underset{\text{алкин с неконцевой тройной связью}}{R{-}C{\equiv}C{-}R} + Ag(NH_3)_2^{\oplus}NO_3^{\ominus} \rightarrow \text{реакция не идет}$$

Для получения ацетиленида серебра используется щелочная среда, так как прежде всего нужно оторвать протон от алкина: раствор должен также содержать ионы серебра. К сожалению, гидроксид серебра довольно плохо растворяется в воде, поэтому используется раствор неорганических реагентов ($NaOH + AgNO_3 + H_2O$), к которому добавляется аммиак. В этих условиях большая часть серебра находится в виде комплексного иона $[Ag(NH_3)_2]^{\oplus}$, а концентрация свободных ионов серебра достаточно низка, и это препятствует осаждению гидроксида серебра. Этот реагент обычно называют *аммиачным раствором оксида серебра.*

Серебро(I) образует устойчивый комплекс с цианид-ионом, поэтому ацетилениды серебра регенерируют ацетилены при действии раствора цианистого натрия.

$$R{-}C{\equiv}C{-}Ag + 2CN^{\ominus} + H_2O \rightarrow R{-}C{\equiv}C{-}H + Ag(CN)_2^{\ominus} + OH^{\ominus}$$

(*Внимание*! Ацетилениды тяжелых металлов чувствительны к удару и в сухом состоянии взрываются, поэтому их обычно осаждают и разлагают азотной кислотой или уничтожают во влажном состоянии.)

Алкины с концевой тройной связью реагируют с алкильными реактивами Гриньяра, образуя ацетиленовые реактивы Гриньяра ($R{-}C{\equiv}C{-}MgX$) и алканы. Эта реакция используется для получения $R{-}C{\equiv}C{-}MgX$.

Общая схема реакции:

$$R{-}C{\equiv}C{-}H + R'MgX \rightarrow R{-}C{\equiv}C{-}MgX + R'H$$

Пример:

$$CH_3C{\equiv}C{-}H + CH_3CH_2{-}MgBr \rightarrow C_2H_6 + CH_3C{\equiv}C{-}MgBr$$

Разложение ацетиленовых реактивов Гриньяра и ацетиленидов серебра в присутствии D_2O можно использовать для введения дейтерия в молекулу.

$$CH_3{-}C{\equiv}C{-}MgBr + D_2O \rightarrow \underset{\text{1-дейтеропропин}}{CH_3{-}C{\equiv}C{-}D} + MgODBr$$

$$H{-}C{\equiv}C{-}Ag + 2CN^{\ominus} + D_2O \rightarrow \underset{\text{дейтероэтин}}{H{-}C{\equiv}C{-}D} + Ag(CN)_2^{\ominus} + OD^{\ominus}$$

9. Вам дали следующие пары соединений; каждое соединение находится в отдельном сосуде. С помощью каких химических методов вы отличите одно вещество от другого?

а) 2-бутин и 1-бутин
б) 1-бутин и 1-бутен
в) 1-бутен и бутан
г) 1-бутин и бутан

9.4. СИНТЕЗ АЛКИНОВ

АЦЕТИЛЕН. Ацетилен получают взаимодействием карбида кальция с водой. Исходным веществом служит известняк.

$$\underset{\text{известняк}}{CaCO_3} \xrightarrow[\text{нагревание}]{\text{печь}} \underset{\text{окись кальция}}{CaO} + CO_2$$

$$CaO + 3C \xrightarrow{2500^\circ C} \underset{\text{карбид кальция}}{CaC_2} + CO$$

$$CaC_2 + 2H_2O \xrightarrow{25^\circ C} Ca(OH)_2 + \underset{\text{ацетилен}}{HC{\equiv}CH}$$

Ацетилен получают также окислением метана при очень высоких температурах (~1500 °С) в течение очень короткого времени (0,1 с). Примерно треть получаемого в США ацетилена производят таким способом.

$$2CH_4 \xrightarrow[1500^\circ C]{0,1\ с} HC{\equiv}CH + 3H_2$$

АЛКИНЫ С КОНЦЕВОЙ ТРОЙНОЙ СВЯЗЬЮ. При взаимодействии ацетилена с амидом натрия возникает ацетиленид-анион, который при различных реакциях замещения типа S_N2 может превращаться в алкины с концевой тройной связью.

Общая схема реакции:

$$H{-}C{\equiv}C^{\ominus}Na^{\oplus} + R{-}L \xrightarrow{S_N2} H{-}C{\equiv}C{-}R + Na^{\oplus}L^{\ominus}$$

Пример:

$$H{-}C{\equiv}C^{\ominus}Na^{\oplus} + CH_3(CH_2)_3Br \rightarrow H{-}C{\equiv}C{-}(CH_2)_3CH_3 \quad (77\%)$$

Ацетиленид лития дает устойчивый комплекс с этилендиамином $NH_2CH_2CH_2NH_2$ (ЭДА), который служит удобным источником ацетиленид-анионов и в других растворителях, помимо жидкого аммиака.

$H{-}C{\equiv}C{-}Li{\cdot}NH_2CH_2CH_2NH_2$ комплекс ацетиленида лития с этилендиамином

$$F{-}(CH_2)_5{-}Cl + Li{-}C{\equiv}CH{\cdot}ЭДА \xrightarrow[25^\circ C]{ДМСО} F{-}(CH_2)_5C{\equiv}C{-}H + LiCl + ЭДА \quad (92\%)$$

$$LiC{\equiv}C{-}H{\cdot}ЭДА + \underset{O}{CH_2{-}CH_2} \xrightarrow[S_N2]{ТГФ} H{-}C{\equiv}C{-}CH_2CH_2O^{\ominus}Li^{\oplus} \xrightarrow{HOH} H{-}C{\equiv}C{-}CH_2CH_2OH$$

И алкины с концевой тройной связью, и алкины с неконцевой тройной связью можно получить из *виц*-дигалогенидов —CHX—CHX—. Например, дегидрогалогенирование дибромэтана в две стадии приводит к ацетилену:

$$-\underset{H}{\overset{Br}{C}}-\underset{H}{\overset{Br}{C}}- \xrightarrow[-HBr]{E2} \underset{H}{}{>}C{=}C{<}^{Br} \xrightarrow[-HBr]{E2} -C{\equiv}C-$$

виц-дигалогенид; винилгалогенид

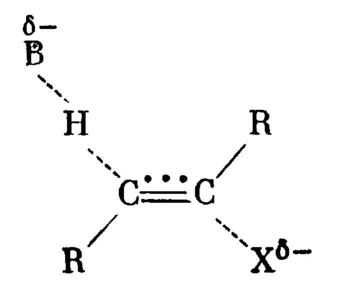
Исходные *виц*-дигалогениды легко получают присоединением галогенов к алкенам. Дегидрогалогенирование можно проводить либо в две стадии, как было показано выше, либо в одну стадию в присутствии сильного основания (например, $NH_2^{\ominus}$), так как $E_{акт}$ реакции дегидрогалогенирования сравнительно высока.

$$(CH_3)_3C(H)C{=}CH_2 + Br_2 \rightarrow (CH_3)_3C{-}\underset{Br}{\overset{H}{C}}{-}\underset{H}{\overset{Br}{C}}{-}H \xrightarrow[жидк.\ NH_3]{NaNH_2} (CH_3)_3C{-}C{\equiv}C{-}H$$

В присутствии гидроксида калия и в мягких условиях процесс останавливается на стадии образования винилгалогенида, в жестких условиях образуется алкин и другие побочные продукты.

$$-\underset{H}{\overset{Br}{C}}-\underset{H}{\overset{Br}{C}}- \xrightarrow[C_2H_5OH]{KOH} \underset{H}{}{>}C{=}C{<}^{Br} \xrightarrow[нагревание]{KOH} -C{\equiv}C- + \text{другие продукты}$$

Как и большинство E2-реакций, дегидрогалогенирование винилгалогенида происходит при *транс*-расположении уходящих групп.



переходное состояние при E2-реакции дегидрогалогенирования винилгалогенида

Пример такой реакции дан ниже:

$$CH_3(CH_2)_7CHBrCH_2Br \xrightarrow[\text{ДМСО}]{NaH} \xrightarrow{H_2O} CH_3(CH_2)_7C{\equiv}CH \quad (95\%)$$

1-децин

---

10. Предложите способы для превращения приведенных ниже веществ в заданные продукты. Назовите другие необходимые реагенты для проведения этих реакций.

а) этан → этен
б) этан → этин
в) этан → пропин
г) фенилмагнийбромид C_6H_5MgBr → 3-фенил-1-пропин

11. Почему реакция, показанная ниже, приводит к продукту А, а не к продукту Б?

$$F(CH_2)_5Cl + LiC{\equiv}CH \xrightarrow{\text{ДМСО}} F(CH_2)_5C{\equiv}CH$$

А

$$Cl(CH_2)_5C{\equiv}CH$$

Б

АЛКИНЫ С НЕКОНЦЕВОЙ ТРОЙНОЙ СВЯЗЬЮ. Алкины с неконцевой тройной связью получают из ацетиленидов с концевой тройной связью путем S_N2-реакций.

Общая схема реакции:

$$R{-}C{\equiv}C^{\ominus} + R'{-}L \rightarrow R{-}C{\equiv}C{-}R' + L^{\ominus}$$

ацетиленид — алкин с неконцевой тройной связью

Примеры:

$$CH_3C{\equiv}C^{\ominus} + CH_3Br \rightarrow CH_3C{\equiv}CCH_3$$

$$CH_3{-}C(CH_3)_2{-}C{\equiv}C^{\ominus} + CH_3Br \rightarrow CH_3{-}C(CH_3)_2{-}C{\equiv}C{-}CH_3$$

---

12. Почему нельзя получить 4,4-диметил-2-пентин с помощью реакции, приведенной ниже?

$$CH_3{-}C(CH_3)_2{-}Br + CH_3{-}C{\equiv}C^{\ominus}Na^{\oplus} \rightarrow CH_3{-}C(CH_3)_2{-}C{\equiv}C{-}CH_3$$

4,4-диметил-2-пентин

Алкины с неконцевой тройной связью можно получить путем присоединения брома к алкену и последующего дегидробромирования, как показано ниже.

Общая схема реакции:

$$RCH{=}CHR \xrightarrow[CCl_4]{Br_2} RCHBr{-}CHRBr \xrightarrow[-2HBr]{2NH_2^{\ominus}} R{-}C{\equiv}C{-}R$$

Примеры:

$$CH_3CH{=}CHCH_3 \xrightarrow[CCl_4]{Br_2} CH_3{-}\underset{Br}{\overset{H}{C}}{-}\underset{H}{\overset{Br}{C}}{-}CH_3 \xrightarrow{2NH_2^{\ominus}} CH_3{-}C{\equiv}C{-}CH_3$$

$$C_6H_5CHBrCHBrC_6H_5 \xrightarrow[\text{нагревание}]{KOH,\ C_2H_5OH} \underset{\text{дифенилацетилен}}{C_6H_5C{\equiv}CC_6H_5} \quad (85\%)$$

9.5. ПРИСОЕДИНЕНИЕ ГАЛОГЕНОВ К АЛКИНАМ

Алкины, подобно алкенам, участвуют в реакциях присоединения хлора и брома. Отличие состоит лишь в том, что алкин может присоединить две молекулы галогена, а алкен — только одну.

Общая схема реакции:

$$R{-}C{\equiv}C{-}R + X_2 \xrightarrow{CCl_4} \begin{matrix} R & & X \\ & C{=}C & \\ X & & R \end{matrix} \xrightarrow[CCl_4]{X_2} R{-}\underset{X}{\overset{X}{C}}{-}\underset{X}{\overset{X}{C}}{-}R$$

Пример:

$$CH_3C{\equiv}CCH_3 \xrightarrow[CCl_4]{Br_2} \begin{matrix} CH_3 & & Br \\ & C{=}C & \\ Br & & CH_3 \end{matrix} \xrightarrow[CCl_4]{Br_2} CH_3{-}\underset{Br}{\overset{Br}{C}}{-}\underset{Br}{\overset{Br}{C}}{-}CH_3$$

Как видно из приведенных выше реакций, промежуточным соединением в них служит дигалогенпроизводное алкена. Его можно получать присоединением одной молекулы галогена к алкину при низких температурах, реакция протекает преимущественно как *транс*-присоединение.

$$\underset{\text{ацетилендикарбоновая кислота}}{HO_2C{-}C{\equiv}C{-}CO_2H} \xrightarrow[-10^\circ C]{Br_2} \begin{matrix} HO_2C & & Br \\ & C{=}C & \\ Br & & CO_2H \end{matrix} \quad (70\%)$$

Реакции присоединения галогенов к алкинам, как и другие реакции электрофильного присоединения, происходят медленнее, чем реакции присоединения к алкенам.

$$HC{\equiv}CCH\cdot CH{=}CH_2 \xrightarrow[CCl_4,\ -20^\circ C]{Br_2\ (1\ \text{моль})} HC{\equiv}CCH_2CHBrCH_2Br \quad (90\%)$$

Казалось бы, алкины не должны обладать меньшей энергией, поскольку они «более ненасыщены», чем алкены. Исследование интермедиатов, образующихся в реакциях алкенов и алкинов с электрофилом $E^{\oplus}$ позволило разрешить это кажущееся противоречие.

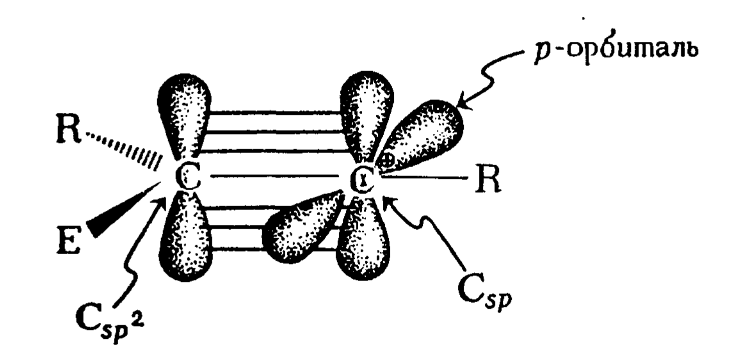
Присоединение электрофильной частицы к алкену начинается с образования сравнительно устойчивого алкил-катиона:

$$\underset{\text{алкен}}{\gt C{=}C\lt} + E^{\oplus} \rightarrow \underset{\text{алкил-катион}}{E{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{}^{\oplus}{-}}$$

Напротив, присоединение электрофила к алкину протекает через значительно менее устойчивый богатый энергией винил-катион:

$$R{-}C{\equiv}C{-}R + E^{\oplus} \longrightarrow \underset{E}{\overset{R}{>}}C{=}\overset{\oplus}{C}{-}R$$

винил-катион



образование связи в винил-катионе

Поэтому энергия активации для образования винил-катиона выше, чем для алкил-катиона. Следовательно, винил-катион образуется медленнее, и процесс присоединения к алкину в целом тоже замедляется.

Теперь можно представить общую картину присоединения брома к алкину механизм этого присоединения:

$$\underset{\text{алкин}}{R{-}C{\equiv}C{-}R} \xrightarrow[-Br^{\ominus}]{Br_2} \underset{\text{винил-катион}}{(R)(Br)C{=}\overset{\oplus}{C}{-}R} \xrightarrow{Br^{\ominus}} \underset{\text{дигалогеналкен}}{(R)(Br)C{=}C(Br)(R)}$$

$$\xrightarrow[-Br^{\ominus}]{Br_2} \underset{\text{алкил-катион}}{R{-}CBr_2{-}\overset{\oplus}{C}Br{-}R} \xrightarrow{Br^{\ominus}} R{-}CBr_2{-}CBr_2{-}R$$

Еще несколько примеров реакций такого типа даны ниже.

$$CH_3C{\equiv}CCH_3 \xrightarrow[-20^\circ\,C]{Br_2,\ \text{эфир}} (H_3C)(Br)C{=}C(Br)(CH_3) \quad (66\%)$$

$$CH_3C{\equiv}CCH_3 \xrightarrow[CCl_4,\ 20^\circ\,C]{Br_2\ (\text{избыток})} CH_3CBr_2CBr_2CH_3 \quad (95\%)$$

---

13. а) Предскажите основные органические продукты присоединения одной молекулы хлора к перечисленным ниже соединениям. б) Представьте механизм присоединения к 2-пентину.

а) *транс*-2-бутен в) 2-пентин
б) *цис*-2-бутен г) 1-пентин

9.6. ПРИСОЕДИНЕНИЕ ГАЛОГЕНОВОДОРОДОВ К АЛКИНАМ

Присоединение хлористого и бромистого водорода к алкинам протекает так же, как и к алкенам. Алкины могут присоединять одну или две молекулы галогеноводорода.

Общая схема реакции:

$$R{-}C{\equiv}C{-}R + HX \rightarrow \underset{H\quad\quad R}{\overset{R\quad\quad X}{C{=}C}} \xrightarrow{HX} R{-}\underset{H}{\overset{H}{C}}{-}\underset{X}{\overset{X}{C}}{-}R$$

Примеры:

$$CH_3(CH_2)_3C{\equiv}CH \xrightarrow[10^\circ C]{HBr} CH_3(CH_2)_3CBr{=}CH_2 \quad (40\%)$$

$$CH_3C{\equiv}CCH_3 + HCl \rightarrow \underset{H\quad\quad CH_3}{\overset{CH_3\quad\quad Cl}{C{=}C}} \xrightarrow{HCl} CH_3{-}\underset{H}{\overset{H}{C}}{-}\underset{Cl}{\overset{Cl}{C}}{-}CH_3 \quad (\sim 80\%)$$

Обе стадии в данном процессе следуют правилу Марковникова. Так, например, при присоединении HX к алкину с концевой тройной связью протон вступает к концевому углеродному атому (первый пример, приведенный выше). Присоединение бромистого дейтерия к пропину протекает таким же образом:

$$CH_3{-}C{\equiv}C{-}H \xrightarrow{DBr} \underset{CH_3\quad\quad D}{\overset{Br\quad\quad H}{C{=}C}} \xrightarrow{DBr} CH_3{-}\underset{Br}{\overset{Br}{C}}{-}\underset{D}{\overset{H}{C}}{-}D$$

Как следует из приведенных примеров, присоединение галогеноводорода к алкину протекает как *транс*-присоединение.

Следует напомнить (разд. 8.7), что присоединение бромистого водорода к алкенам в присутствии инициаторов свободнорадикальных процессов (например, пероксидов) происходит против правила Марковникова. То же самое наблюдается и в случае алкинов, когда бромистый водород присоединяется в присутствии источника радикалов.

$$CH_3CH_2CH_2C{\equiv}CH \xrightarrow[\text{пероксид}]{HBr} CH_3CH_2CH_2CH{=}CHBr \quad (70\%)$$

$$CH_3C{\equiv}CH \xrightarrow[h\nu,\ -60^\circ C]{HBr} CH_3CH{=}CHBr \quad (88\%)$$

---

14. Предложите синтез следующих соединений, исходя из пропина и других необходимых реагентов (органических или неорганических):

а) $CH_3CH{=}CHBr$ г) $CH_3CH{=}CH_2$
б) $CH_3CBr{=}CH_2$ д) $CH_3CHClCH_2Cl$
в) $CH_3CH_2CH_2Br$

АЛКИЛИРОВАНИЕ ВИНИЛГАЛОГЕНИДОВ — СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АЛКЕНОВ. Мы только что показали, что присоединение галогеноводородов по тройной связи приводит к винилгалогенидам. При алкилировании винилгалогенидов можно получать алкены (реакции сдваивания). Алки-

лирующим агентом обычно служит диалкилкупрат лития LiR_2Cu.

$$\underset{\text{винилгалогенид}}{>C{=}C<^{X}} \xrightarrow[\text{холодный } (C_2H_5)_2O]{LiR_2Cu} \underset{\text{алкен}}{>C{=}C<^{R}}$$

Наибольшие выходы в этой реакции наблюдаются при использовании винилбромидов и винилиодидов. Алкилирование протекает стереоспецифично, с сохранением конфигурации у двойной связи. Ниже приведены два примера реакций сдваивания.

$$\underset{\textit{транс}\text{-1-иод-1-децен}}{(C_8H_{17})(H)C{=}C(H)(I)} + Li(\textit{н}\text{-}C_4H_9)_2Cu \xrightarrow[(C_2H_5)_2O]{-90^\circ} \underset{\textit{транс}\text{-5-тетрадецен}}{(C_8H_{17})(H)C{=}C(H)((CH_2)_3CH_3)} \quad (70\%)$$

$$\underset{\textit{транс}\text{-}\beta\text{-бромстирол}}{(C_6H_5)(H)C_\alpha{=}C_\beta(H)(Br)} + Li(C_2H_5)_2Cu \xrightarrow[(C_2H_5)_2O]{-70^\circ\,C} \underset{\text{(E)-1-фенил-1-бутен}}{(C_6H_5)(H)C{=}C(H)(C_2H_5)} \quad (65\%)$$

---

15. Почему реакция пропина с 2 молями DBr приводит к 1,2-дидейтеро-1,2-дибромпропану, а не к 2,2-дибром-1,1-дидейтеропропану?

(*Примечание*: учтите возможность резонансной стабилизации промежуточного катиона.)

9.7. ПРИСОЕДИНЕНИЕ ВОДЫ К АЛКИНАМ

Вода присоединяется к алкинам, образуя продукты, называемые *енолами*. Последние обычно неустойчивы и быстро изомеризуются в карбонильное соединение ($>C{=}O$).

Общая схема реакции:

$$R{-}C{\equiv}C{-}R \xrightarrow[H_2O]{H^{\oplus},\ Hg^{2\oplus}} \underset{\substack{\text{«енольная форма»}\\ \text{(неустойчива)}}}{\left[(R)(H)C{=}C(OH)(R)\right]} \rightleftarrows \underset{\text{«кето-форма»}}{R{-}CH_2{-}C({=}O){-}R}$$

Примеры:

$$CH_3C{\equiv}CCH_3 \xrightarrow[H_2O]{H^{\oplus},\ Hg^{2\oplus}} \underset{\text{(неустойчив)}}{\left[(CH_3)(H)C{=}C(OH)(CH_3)\right]} \rightleftarrows \underset{\text{кетон (2-бутанон)}}{CH_3{-}CH_2{-}C({=}O){-}CH_3}$$

$$HC{\equiv}CH \xrightarrow[H_2O]{H^{\oplus},\ Hg^{2\oplus}} \underset{\text{(неустойчив)}}{[H_2C{=}CHOH]} \rightleftarrows \underset{\substack{\text{альдегид}\\ \text{(этаналь,}\\ \text{ацетальдегид)}}}{CH_3{-}C({=}O){-}H}$$

Поскольку енолы (называемые также виниловыми спиртами) легко изомеризуются в кетоны и альдегиды (т. е. соединения с карбонильной группой), это равновесие часто называют *кето-енольным равновесием.* [Заметьте, что и кетон ($R_2C{=}O$) и альдегид (RCHO) в данном случае традиционно называют «кето-формой».]

Истинный механизм присоединения воды по тройной связи (а НЕ механизм кето-енольного равновесия) довольно сложен. Эта реакция требует не только присутствия сильной кислоты (например, серной кислоты), но и наличия иона двухвалентной ртути, что достигается обычно прибавлением сульфата ртути $HgSO_4$ к реакционной смеси. Роль $Hg^{2\oplus}$ в данной реакции еще не изучена до конца. По-видимому, он играет не единственную роль в данной реакции, а участвует в образовании аддукта с тройной связью, который представлен ниже:

$$\overset{Hg^{2\oplus}}{\uparrow}\;{-}C{\equiv}C{-} \quad \text{и} \quad \left({-}C\overset{Hg}{\triangle}C{-}\right)^{2\oplus}$$

Не вдаваясь в детали, можно сказать, что *катализируемое кислотой присоединение воды к алкинам протекает по правилу Марковникова. Следовательно, гидратация алкина должна всегда приводить к кетону.* Это одинаково справедливо для алкинов и с концевой, и с неконцевой тройной связью. Единственное исключение представляет сам ацетилен, не содержащий вторичного атома углерода и образующий при гидратации ацетальдегид (CH_3CHO).

Общая схема реакции:

$$RC{\equiv}CH \xrightarrow[H_2SO_4,\ H_2O]{Hg^{2\oplus}} \left[\begin{matrix} R & & H \\ & C{=}C & \\ HO & & H \end{matrix}\right] \rightleftarrows \underset{\text{кетон}}{R{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}CH_3}$$

Примеры:

$$CH_3C{\equiv}CH \xrightarrow[H_2SO_4,\ H_2O]{Hg^{2\oplus}} \left[\begin{matrix} CH_3 & & H \\ & C{=}C & \\ HO & & H \end{matrix}\right] \rightleftarrows \underset{\text{ацетон}}{CH_3{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}CH_3}$$

$$C_6H_{10}(OH){-}C{\equiv}C{-}H \xrightarrow[H_2SO_4,\ H_2O]{Hg^{2\oplus}} C_6H_{10}(OH){-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}CH_3 \qquad (60\%)$$

---

16. Напишите продукты, получающиеся при реакциях следующих алкинов с $Hg^{2\oplus}$, H_2O и H_2SO_4:

а) $CH_3CH_2CH_2C{\equiv}CH$ в) $CH_3CH_2C{\equiv}CCH_2CH_2CH_3$ (два продукта)

б) циклобутил$-C{\equiv}C-$циклопентил г) $HC{\equiv}C(CH_2)_8C{\equiv}CH$

Каков механизм превращения енола в кето-форму? Вся реакция проводится в сильнокислом растворе. Кислота протонирует π-связь енола, как видно из механизма, представленного ниже. Потеря протона гидроксиль-

ной группой наряду со смещением электронов приводит к продукту кето-формы.

протонирование π-связи

отрыв протона от гидроксильной группы

17. Предложите механизм следующей изомеризации:

$$(H_3C)_2C{=}C(OH)CH_3 \xrightarrow[H_2O]{H^{\oplus}} CH_3{-}C(H)(CH_3){-}C(=O){-}CH_3$$

енол кетон

Кето-енольное равновесие, о котором идет речь, представляет собой один из видов *прототропного* равновесия (т. е. равновесия между соединениями, отличающимися только положением H и электронов). Этот тип реакций называют также таутомерией или кето-енольной таутомерией.

ДРУГОЙ СПОСОБ ГИДРАТАЦИИ АЛКИНОВ. Реже встречается другой способ присоединения элементов воды (H и OH) к тройной связи. В этом случае начальной стадией является присоединение диборана по тройной связи. Продукт присоединения одной молекулы (BH_3) по тройной связи называется *винилбораном.* Последний может быть окислен до винилового спирта на второй стадии процесса. Виниловый спирт (енол) изомеризуется в более устойчивую кето-форму.

Общая схема реакции:

$$3R{-}C{\equiv}C{-}R + BH_3 \rightarrow (RHC{=}CR)_3B \xrightarrow[OH^{\ominus}]{H_2O_2} [RHC{=}C(R)OH] \rightleftarrows H{-}C(R)(H){-}C(=O)R$$

алкин с неконцевой тройной связью; винилборан; енол; кетон

Пример:

$$C_2H_5{-}C{\equiv}C{-}C_2H_5 \xrightarrow[0^{\circ}C]{BH_3} (C_2H_5(H)C{=}C(C_2H_5))_3B \xrightarrow[H_2O]{H_2O_2,\ OH^{\ominus}}$$

$$[C_2H_5(H)C{=}C(C_2H_5)OH] \rightleftarrows C_2H_5CH_2{-}C(=O){-}C_2H_5 \quad (60\%)$$

18. Определите, является ли присоединение диборана к алкину в приведенном выше примере *цис-* или *транс-*присоединением.

Присоединение BH_3 к алкину с неконцевой тройной связью легко контролируется и может быть остановлено на стадии образования винилборана:

$$R-C\equiv C-R \xrightarrow[\text{быстрее}]{BH_3} \underset{\substack{\text{реакцию можно}\\ \text{контролировать,}\\ \text{чтобы получить}\\ \text{этот винилборан}}}{\begin{matrix} R & & R \\ & C{=}C & \\ H & & B\langle \end{matrix}} \xrightarrow[\text{медленнее}]{BH_3} R-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{R}{\underset{B-}{C}}-B-$$

Алкины с концевой тройной связью легко присоединяют и вторую молекулу BH_3:

$$R-C\equiv C-H \xrightarrow[\text{быстро}]{BH_3} \left(\begin{matrix} R & & H \\ & C{=}C & \\ H & & \end{matrix}\right)_3 B \xrightarrow[\text{быстро}]{BH_3} R-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{B-}{\underset{B-}{C}}-H$$

В связи с этим весьма трудно получать винилбораны *указанным способом*. Эти трудности были преодолены благодаря применению более селективного, чем BH_3, и медленнее реагирующего гидроборирующего агента — дисиамилборана (сокращенно Sia_2BH).

Дисиамилборан получают взаимодействием 2-метил-2-бутена с дибораном. Присоединение останавливается на стадии, когда только два атома водорода в молекуле BH_3 прореагировали с двойной связью, что объясняется большим объемом алкильной группы. В таких случаях говорят, что дальнейшее течение реакции «пространственно затруднено».

$$2\ \begin{matrix} H_3C & & CH_3 \\ & C{=}C & \\ H_3C & & H \end{matrix} \xrightarrow[\text{ТГФ, 0° C}]{BH_3} \underset{\substack{\text{дисиамилборан}\\ (Sia_2BH)}}{\left(H-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}-\overset{CH_3}{\underset{H}{C}}-\right)_2 B-H}$$

Несмотря на наличие связи B—H, дальнейшее присоединение к дисиамилборану замещенных в высокой степени алкенов (таких, как 2-метил-2-бутен) пространственно затруднено. Однако алкины с концевой тройной связью присоединяются к дисиамилборану, причем реагирует лишь одна молекула последнего, так как объемы алкильных групп, уже связанных с бором, настолько велики, что препятствуют дальнейшему присоединению.

Общая схема реакции:

$$R-C\equiv C-H + Sia_2BH \rightarrow RCH{=}\overset{H}{C}-\underbrace{B\left[\begin{matrix} H \\ | \\ -C-CH(CH_3)_2 \\ | \\ CH_3 \end{matrix}\right]_2}_{BSia_2}$$

Примеры:

$$CH_3(CH_2)_5C\equiv C-H \xrightarrow[\text{0° C, ТГФ}]{Sia_2BH} CH_3(CH_2)_5CH{=}CH-BSia \qquad (\sim 100\%)$$

Эти аддукты можно дальше окислить с помощью перекиси водорода (в щелочном растворе) до соответствующих енолов. Последние, конечно,

тотчас же изомеризуются в соответствующие альдегиды.

$$CH_3(CH_2)_5CH{=}CH{-}BSia_2 \xrightarrow[0°]{H_2O_2,\ OH^{\ominus}} [CH_3(CH_2)_5CH{=}CHOH] \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows CH_3(CH_2)_5CH_2{-}C(=O){-}H$$

октаналь (70%)

Как видно из вышеприведенных уравнений, присоединение BH_3 и дисиамилборана протекает против правила Марковникова. Это одинаково справедливо для присоединения связи B—H как к алкенам (разд. 8.5), так и к алкинам.

$$R{-}C{\equiv}C{-}H \xrightarrow{\ >B{-}H\ } \underset{R}{\overset{H}{>}}C{=}C\underset{H}{\overset{B-}{<}}\text{, но не } \underset{R}{\overset{-B}{>}}C{=}C\underset{H}{\overset{H}{<}}$$

присоединение связи B—H к алкинам с концевой тройной связью

---

19. Известно, что связи и C_{sp^2} — B, и C_{sp^3} — B превращаются в связи C — OH при окислении органоборанов пероксидом водорода в присутствии гидроксида натрия. а) Какое органическое соединение (помимо октаналя) образуется при окислении $CH_3(CH_2)_5CH{=}CH$ — $BSia_2$ в свете сказанного? б) Какое органическое соединение могло бы образоваться, если бы сам Sia_2BH окислялся пероксидом водорода в щелочи?

Прежде чем закончить обсуждение, нам следует отметить комплементарную природу процессов гидратации с помощью «H_2O, H_2SO_4, $Hg^{2\oplus}$» и «Sia_2BH», сопровождаемых окислением. 1) Гидратация, катализируемая ионом двухвалентной ртути, превращает алкин с неконцевой тройной связью в кетон. 2) Гидратация, катализируемая ионом двухвалентной ртути, превращает алкин с концевой тройной связью в метилкетон $R{-}C(=O){-}CH_3$. 3) Гидроборирование BH_3 с последующим окислением превращает алкин с неконцевой тройной связью в кетон. 4) Гидроборирование Sia_2BH, сопровождаемое окислением, превращает алкин с концевой тройной связью в альдегид. Эти данные представлены в табл. 9-2.

Таблица 9-2

Гидратация алкинов

Исходный алкин	Реагенты	Продукты
$R{-}C{\equiv}C{-}H$	$Hg^{2\oplus}$, H_2O, H_2SO_4	$R{-}C(=O){-}CH_3$
$R{-}C{\equiv}C{-}R$	$Hg^{2\oplus}$, H_2O, H_2SO_4	$R{-}C(=O){-}CH_2R$
$R{-}C{\equiv}C{-}R'$	$Hg^{2\oplus}$, H_2O, H_2SO_4	$[R{-}C(=O){-}CH_2R' + RCH_2{-}C(=O){-}R']$

Продолжение табл. 9-2

Исходный алкин	Реагенты	Продукты
$R-C\equiv C-H$	Sia_2BH, затем $H_2O_2/OH^{\ominus}$	$RCH_2-C(=O)-H$
$R-C\equiv C-R$	BH_3, затем $H_2O_2/OH^{\ominus}$	$R-C(=O)-CH_2R$
$R-C\equiv C-R'$	BH_3 с обработкой $H_2O_2/OH^{\ominus}$	$\left[R-C(=O)-CH_2R' + RCH_2-C(=O)-R'\right]$

9.8. ДРУГИЕ РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ К АЛКИНАМ

ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ. Электрофильное присоединение начинается с атаки катиона (или другой электронодефицитной частицы) на кратную связь. Мы уже рассматривали несколько примеров электрофильного присоединения к алкинам, включая присоединение X_2 (разд. 9.5), HX (разд. 9.6) и H_2O (разд. 9.7). Теперь мы обратим наше внимание еще на два примера реакций присоединения такого типа.

Одна из этих реакций интересна тем, что она представляет собой присоединение, катализируемое ионом двухвалентной ртути подобно гидратации алкинов. Однако вместо присоединения H и OH по тройной связи эта реакция заканчивается присоединением H и $O-C(=O)-R$ по тройной связи. Как видно из уравнения, приведенного ниже, этот процесс может привести или к эфиру енола $>C=C(-)-O-C(=O)-R$, или к *гем*-диэфиру $>C(O-C(=O)-R)_2$.

$$R-C\equiv C-R + R'-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH \xrightarrow{Hg^{2\oplus}} RCH=C(O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R')-R \xrightarrow[Hg^{2\oplus}]{R'CO_2H} RCH_2CR(O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}R')_2$$

карбоновая кислота — эфир енола — *гем*-диэфир

Заметьте, что в данной реакции не предполагается возникновение *неустойчивого* интермедиата, аналогичного енолу, образующемуся при гидратации алкинов. Причина этого проста: присоединение карбоновой кислоты $R-C(=O)-O-H$ к алкину дает *эфир енола*, который не содержит гидроксильной группы, а следовательно, он и не имеет протона у гидроксильной группы,

который бы вызывал таутомеризацию.

$$\begin{matrix} & & & & O & & & & \\ & & & & \| & & & & \\ & & & O-&C-R & & & O-H & \\ \diagdown & & \diagup & & & \diagdown & & \diagup & \\ & C=C & & & & & C=C & & \\ \diagup & & \diagdown & & & \diagup & & \diagdown & \\ & & & R & & & & & R \end{matrix}$$

эфир енола — енол

Ввиду отсутствия гидроксильной группы (а следовательно, и невозможности потери ее протона) эфир енола более устойчив, чем енол, и его можно выделить. Этот эфир енола может присоединить вторую молекулу карбоновой кислоты, образуя *гем*-диэфир.

Это двухступенчатое присоединение, как нетрудно заметить, подобно присоединению H—Cl и H—Br к алкинам (разд. 9.6). Эти две последние реакции протекают через промежуточные устойчивые винилгалогениды $-\overset{H}{\overset{|}{C}}=\overset{|}{C}-X$, которые можно выделить; присоединение же $H-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R$ протекает через устойчивый промежуточный виниловый эфир $-\overset{H}{\overset{|}{C}}=\overset{|}{C}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R$.

Другая реакция электрофильного присоединения к алкинам, которую мы рассмотрим, также катализируется кислотой (кислотой Льюиса). Эта реакция состоит из двух отдельных стадий и также протекает через устойчивый интермедиат — это реакция присоединения тиолов H—S—R к алкинам. Катализатором этой реакции не может служить ион двухвалентной ртути, поскольку последний сам реагирует с тиолами с образованием нерастворимых осадков.

$$Hg^{2\oplus} + 2RSH \rightarrow \underset{\text{нерастворимый осадок}}{RS-Hg-SR} + 2H^{\oplus}$$

Чаще всего в качестве катализатора этой реакции используют трифторид бора BF_3, представляющий собой сильную кислоту Льюиса и применяемый как катализатор для многих реакций. (Он обладает сильным раздражающим действием на кожу и поэтому работать с ним надо с большой осторожностью.)

$$R-C\equiv C-R + R'SH \xrightarrow{BF_3} RCH=CR(SR') \xrightarrow[BF_3]{R'SH} RCH_2CR(SR')_2$$

СВОБОДНОРАДИКАЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ. Так как в условиях свободнорадикальной реакции связь S—H легко разрывается, сероводород и тиолы присоединяются к алкинам в присутствии инициатора свободнорадикальной реакции, причем процесс идет против правила Марковникова:

$$CH_3C\equiv CH + R'SH \xrightarrow{R\cdot} CH_3CH=CH(SR')$$

Известны также реакции свободнорадикального присоединения галогенов и галогеноводородов к алкинам:

$$CH_3C{\equiv}C{-}H + Br_2 \xrightarrow{R\cdot} (CH_3)(Br)C{=}C(Br)(H) \xrightarrow[R\cdot]{Br_2} CH_3{-}CBr_2{-}CBr_2{-}H$$

Свободнорадикальное присоединение HBr к алкинам было рассмотрено в разд. 9.6. Еще один пример этой реакции приведен ниже:

$$CH_3C{\equiv}C{-}H + DBr \xrightarrow{R\cdot} (CH_3)(D)C{=}C(Br)(H)$$

---

20. Сравните конечные продукты следующих реакций:
а) 1-пропин и HBr (свободнорадикальная реакция) и далее HBr (ионная реакция)
б) 1-пропин и HBr (ионная реакция) и далее HBr (свободнорадикальная реакция)
в) 1-пропин и 2 экв HBr (ионная реакция)
г) 1-пропин и 2 экв HBr (свободнорадикальная реакция)
Учтите стабилизирующее влияние метильной группы.

21. Винилбромиды (но не хлориды) легко образуют реактивы Гриньяра при взаимодействии с магнием в тетрагидрофуране. (Винилхлорид — единственный алкенилхлорид, который легко образует реактив Гриньяра.) Последовательность реакций, данная ниже, приводит к образованию двух изомерных продуктов в почти эквимолярных количествах. Что можно предположить на основании этого о винильных реактивах Гриньяра?

$$CH_3C{\equiv}CCH_3 \xrightarrow{HBr} \underset{\textit{транс}}{CH_3CH{=}C(CH_3)Br} \xrightarrow[\text{ТГФ}]{Mg}$$

$$\longrightarrow CH_3CH{=}C(CH_3)MgBr \xrightarrow{D_2O} \underset{\textit{цис и транс}}{CH_3CH{=}C(CH_3)D}$$

ПРИСОЕДИНЕНИЕ КАРБЕНОВ К АЛКИНАМ. В гл. 8 мы описывали присоединение CH_2 к алкенам и образование циклопропанов. Алкины также реагируют с CH_2 и другими карбенами. Однако в случае алкинов это присоединение происходит дважды, поскольку алкины содержат две π-связи. Первое присоединение дает также систему циклопропена, а второе превращает циклопропеновую систему в бициклобутановую.

$$CH_3C{\equiv}CCH_3 \xrightarrow{[CH_2]} \underset{\text{1,2-диметилциклопропен}}{CH_3{-}C{=}C{-}CH_3\ (\text{мостик } CH_2)} \xrightarrow{[CH_2]} CH_3{-}C{-}C{-}CH_3\ (\text{два мостика } CH_2)$$

Подобным же образом дигалогенкарбены присоединяются к алкинам образуя 3,3-дигалогенциклопропены:

$$CH_3{-}C{\equiv}C{-}CH_3 \xrightarrow{CCl_2} \underset{\text{3,3-дихлор-1,2-диметилциклопропен}}{CH_3{-}C{=}C{-}CH_3\ (\text{мостик } CCl_2)}$$

9.9. ВОССТАНОВЛЕНИЕ АЛКИНОВ

Алкины присоединяют водород в присутствии металлических катализаторов (например, Pt, Pd), образуя алканы. Промежуточный алкен трудно выделить из-за его быстрого превращения в алкан. Однако, применяя катализатор Линдлара (Pd, PbO и $CaCO_3$), восстановление можно остановить на стадии алкена, когда присоединился только 1 моль водорода. В данном случае имеет место *цис*-присоединение водорода к тройной связи:

$$RC{\equiv}CR + 2H_2 \xrightarrow{Pt} RCH_2CH_2R \quad \text{(алкен обычно не выделяют)}$$

$$RC{\equiv}CR + H_2 \xrightarrow[\text{Линдлара}]{\text{катализатор}} RCH{=}CHR$$

цис-алкен

Восстановление алкинов в присутствии катализатора палладия на сульфате бария в пиридине также приводит к *цис*-алкенам:

$$H_2 + CH_3O{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}C{\equiv}C{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}OCH_3 \xrightarrow[\text{пиридин}]{Pd/BaSO_4} CH_3O{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}\underset{H}{C}{=}\underset{H}{C}{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}OCH_3$$

пиридин — азотистый аналог бензола

Алкины восстанавливаются также с помощью натрия или лития в жидком аммиаке или этиламине $CH_3CH_2NH_2$, при этом образуются в основном *транс*-алкены.

Общая схема реакции:

$$R{-}C{\equiv}C{-}R + 2Na + 2NH_3 \xrightarrow{\text{жидк. } NH_3} \begin{matrix} R \\ H \end{matrix}\!\!>\!C{=}C\!<\!\!\begin{matrix} \\ R \end{matrix} + 2NaNH_2$$

Пример:

$$CH_3(CH_2)_2C{\equiv}C(CH_2)_2CH_3 \xrightarrow[C_2H_5NH_2]{Li,\ -78^\circ C} \begin{matrix} CH_3(CH_2)_2 \\ H \end{matrix}\!\!>\!C{=}C\!<\!\!\begin{matrix} H \\ (CH_2)_2CH_3 \end{matrix}$$

Мы рассмотрим только еще один метод восстановления алкинов, представляющий собой двухступенчатый процесс. Первая стадия заключается в превращении алкина в винилборан (мы уже рассматривали эту реакцию в разд. 9.7). Далее связь C—B винилборана может быть превращена в связь C—H простым перемешиванием винилборана с уксусной кислотой CH_3CO_2H при 0 °C.

Общая схема реакции:

$$R{-}C{\equiv}C{-}R + BH_3 \xrightarrow[\text{ТГФ}]{0^\circ C} \left(\begin{matrix} R \\ H \end{matrix}\!\!>\!C{=}C\!<\!\!\begin{matrix} R \\ \ \end{matrix} \right)_3 B \xrightarrow{CH_3CO_2H} \begin{matrix} R \\ H \end{matrix}\!\!>\!C{=}C\!<\!\!\begin{matrix} R \\ H \end{matrix}$$

Пример:

$$C_2H_5{-}C{\equiv}C{-}C_2H_5 \xrightarrow[\text{ТГФ}]{BH_3,\ 0^\circ C} \left(\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\!\!>\!C{=}C\!<\!\!\begin{matrix} C_2H_5 \\ \ \end{matrix} \right)_3 B \xrightarrow[0^\circ]{CH_3CO_2H} \begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\!\!>\!C{=}C\!<\!\!\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}$$

цис-3-гексан (90%)

Как видно из приведенного примера, *конечным* результатом реакции является *цис*-присоединение водорода по тройной связи. Поскольку присоединение BH_3 является *цис*-присоединением и конечный продукт имеет *цис*-конфигурацию, мы должны заключить, что превращение связи С—В в связь С—Н происходит с сохранением конфигурации при двойной связи *.

9.10. ОКИСЛЕНИЕ АЛКИНОВ

Алкины окисляются теми же реагентами, что и алкены. И озон, и перманганат калия расщепляют тройную углерод-углеродную связь, превращая алкин в две карбоновые кислоты. Это иллюстрируется следующим примером:

$$\underset{\text{5-ундецин}}{CH_3(CH_2)_4-C\equiv C-(CH_2)_3CH_3} \xrightarrow[CCl_4]{O_3} \xrightarrow{H_2O} \underset{\text{гексановая кислота}}{CH_3(CH_2)_4CO_2H} + \underset{\text{пентановая кислота}}{HO_2C(CH_2)_3CH_3}$$

$$CH_3(CH_2)_4-C\equiv C-(CH_2)_3CH_3 \xrightarrow[OH^{\ominus},\ 25^\circ C]{KMnO_4} \xrightarrow{H^{\oplus}} CH_3(CH_2)_4CO_2H + HO_2C(CH_2)_3CH_3$$

---

22. Определите, какие алкины вступают в следующие реакции:

а) $A \xrightarrow[\text{б) } H_2O]{\text{а) } O_3/CCl_4} CH_3CO_2H$ (единственный продукт реакции)

б) $Б \xrightarrow[\text{б) } H_2O]{\text{а) } O_3/CCl_4} CH_3CO_2H + CH_3CH_2CO_2H$

в) $В \xrightarrow[\text{б) } H^+]{\text{а) } MnO_4^{\ominus},\ OH^{\ominus}} (CH_3)_3CCH_2CO_2H + CH_3CO_2H$

г) $Г \xrightarrow[\text{б) } H_2O]{\text{а) } O_3/CCl_4} 2CH_3CO_2H + HO_2C(CH_2)_4CO_2H$

д) $Д \xrightarrow[\text{б) } H^{\oplus}]{\text{а) } MnO_4^{\ominus},\ OH^{\ominus}} HO_2C(CH_2)_{12}CO_2H$ (единственный продукт реакции)

С помощью любого из приведенных окислителей превратите фрагмент $\equiv C-H$ алкинов с концевой тройной связью в диоксид углерода. Это показано ниже на примере 1-бутина:

$$\underset{\text{1-бутин}}{CH_3CH_2C\equiv CH} \xrightarrow[\text{б) } H_2O]{\text{а) } O_3/CCl_4} CH_3CH_2CO_2H + CO_2$$

---

23. Какой алкин при окислении озоном даст в качестве единственного продукта диоксид углерода?

9.11. ПОЛИАЦЕТИЛЕНЫ (НАХОЖДЕНИЕ В ПРИРОДЕ И СИНТЕЗ)

В то время как алканы и алкены широко распространены в природе, алкины встречаются крайне редко; до 1950 г. считали, что они фактически отсутствуют в природе. Однако за последние три десятилетия обнаружено достаточное количество алкинов природного происхождения. Некоторые из этих природных соединений — углеводороды, другие содержат функциональные

* См. задачу 18.

группы [—CO_2H, —OH, —C(O)—]. Все природные алкины довольно неустойчивы и присутствуют в очень малых количествах, в основном их находят в грибах Basidiomycetes.

Большинство природных ацетиленовых соединений — это полиацетилены, содержащие от двух до пяти углерод-углеродных тройных связей, сопряженных или друг с другом, или с двойными связями или и с теми и с другими. Ниже даны примеры полиацетиленов с большим числом сопряженных связей. Все эти вещества обнаружены в растительном мире.

$$CH_3CH{=}CH{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH_2 \qquad (E,E,E)$$

$$CH_3CH{=}CH{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH_2 \qquad (E,E)$$

$$C_6H_5C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}CCH_3$$

Одним из методов установления структуры природных продуктов является так называемый «встречный синтез». Сопряженные полиацетилены синтезируют путем окислительного сдваивания алкинов с концевыми тройными связями.

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ СДВАИВАНИЕ АЛКИНОВ. Мы уже говорили о том, что ацетилениды тяжелых металлов используются для анализа алкинов. Еще большее применение ацетилениды меди находят для синтеза сопряженных ацетиленов посредством окислительного сдваивания. Если встряхивать алкин, содержащий концевую тройную связь, с раствором хлорида меди(I) в метаноле с пиридином, то в присутствии кислорода происходит сдваивание алкина.

$$2CH_3{-}\underset{OH}{\overset{CH_3}{C}}{-}C{\equiv}C{-}H \xrightarrow[O_2]{[Cu(I)]} CH_3{-}\underset{OH}{\overset{CH_3}{C}}{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}\underset{OH}{\overset{CH_3}{C}}{-}CH_3$$

75%

$$CH_2{=}CH(CH_2)_4C{\equiv}CH + HC{\equiv}C(CH_2)_7CO_2H \xrightarrow[O_2]{Cu(I)} CH_2{=}CH(CH_2)_4C{\equiv}C{-}C{\equiv}C(CH_2)_7CO_2H$$

эритрогеновая кислота (~ 30%)

Этим способом можно получать также циклические алкины, правда, с малыми выходами:

$$2HC{\equiv}C(CH_2)_4C{\equiv}CH \xrightarrow[C_2H_5OH/H_2O/O_2]{Cu(I)/NH_4Cl} \text{цикло-}[{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}(CH_2)_4{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}(CH_2)_4{-}]$$

10%

Возможный механизм этой реакции представлен ниже, хотя его нельзя считать окончательно изученным. Обратите внимание на то, что стадия сдваивания представлена как свободнорадикальная димеризация.

$$R{-}C{\equiv}C{-}H \xrightarrow{\text{основание}} R{-}C{\equiv}C^{\ominus}$$

$$R{-}C{\equiv}C^{\ominus} + Cu(I) \rightarrow R{-}C{\equiv}C{-}Cu$$

$$R{-}C{\equiv}C{-}Cu + O_2 \rightsquigarrow R{-}C{\equiv}C{-}Cu^{\oplus}$$

$$R{-}C{\equiv}C{-}Cu^{\oplus} \rightarrow R{-}C{\equiv}C\cdot + Cu^{\oplus}$$

$$2R{-}C{\equiv}C\cdot \rightarrow R{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}R$$

Полезной модификацией этой реакции является конденсация алкинилбромида с алкином, содержащим концевую тройную связь. В качестве побочного продукта этой реакции в очень малых количествах образуется про-

дукт окислительного сдваивания самого алкина с концевой тройной связью.

$$CH_3-\underset{OH}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-C{\equiv}C-Br+HC{\equiv}C(CH_2)_8CO_2H \xrightarrow[\text{основание}]{Cu(I)/H_2O} CH_3-\underset{OH}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-C{\equiv}C-C{\equiv}C(CH_2)_8CO_2H \quad (98\%)$$

Следует отметить, что диацетилен $H-C{\equiv}C-C{\equiv}C-H$, простейший представитель сопряженных ацетиленов, получают другим способом, представленным ниже. Исходный 1,4-бутиндиол (промышленный продукт) при действии трихлорида фосфора PCl_3 превращают в соответствующий дихлорид, который при дегидрохлорировании с помощью разбавленного раствора щелочи образует диацетилен. При использовании такого сильного основания, как амид натрия, получается динатриевая соль диацетилена, которую можно диалкилировать, в результате чего образуется дизамещенный диацетилен.

$$HOCH_2-C{\equiv}C-CH_2OH \xrightarrow{PCl_3} ClCH_2-C{\equiv}C-CH_2Cl \xrightarrow{4NaNH_2} \overset{\oplus\ominus}{NaC}{\equiv}C-C{\equiv}C^{\ominus}Na^{\oplus}$$

$$ClCH_2-C{\equiv}C-CH_2Cl \xrightarrow{OH^{\ominus}/H_2O} \underset{\text{диацетилен (60\%)}}{HC{\equiv}C-C{\equiv}CH}$$

$$NaC{\equiv}C-C{\equiv}CNa \xrightarrow{2RX} R-C{\equiv}C-C{\equiv}C-R$$

9.12. АНАЛИЗ АЛКИНОВ

Рассмотрим, как химик может а) установить присутствие алкина и б) определить, является ли связь $C{\equiv}C$ концевой или неконцевой. Начнем мы с изучения химических методов анализа.

ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ АЛКИНОВ. Простой и *безошибочной* пробы, с помощью которой можно было бы отличить алкены от алкинов, к сожалению, нет.

1) **Бром в тетрахлориде углерода.** И алкены, и алкины присоединяют (а следовательно, обесцвечивают) растворы брома в тетрахлориде углерода в темноте и при комнатной температуре.

2) **Холодный разбавленный раствор перманганата калия.** И алкены, и алкины можно окислить холодным разбавленным раствором перманганата калия. И те, и другие вызывают исчезновение фиолетовой окраски перманганат-иона $MnO_4^{\ominus}$ и появление бурого осадка диоксида марганца MnO_2. Следовательно, с помощью этого реагента нельзя отличить алкены от алкинов.

3) **Холодная концентрированная серная кислота.** Серная кислота относится к сильным кислотам; она может протонировать и несвязанные электроны, и π-электроны двойной или тройной связи.

$$-\ddot{\underset{..}{O}}- + H_2SO_4 \rightleftarrows -\overset{H}{\overset{|}{\underset{..}{O}}}{}^{\oplus}-HSO_4^{\ominus} \qquad \text{протонирование несвязанной электронной пары кислорода}$$

$$>C{=}C< + H_2SO_4 \rightleftarrows H-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}{}^{\oplus}\ HSO_4^{\ominus} \qquad \text{протонирование двойной связи}$$

$$-C{\equiv}C- + H_2SO_4 \rightleftarrows \overset{H}{>}C{=}\overset{\oplus}{C}- \qquad \text{протонирование тройной связи}$$

Все протонированные частицы, изображенные выше, растворимы в холодной концентрированной серной кислоте. Следовательно, спирты ROH, эфиры ROR, алкены и алкины также будут растворяться в холодной кон-

центрированной серной кислоте, и этот тест не может быть использован для отличия их друг от друга.

4) **Аммиачный раствор оксида серебра.** Ни алкены, ни алкины с *неконцевой тройной связью* не реагируют с аммиачным раствором оксида серебра $Ag(NH_3)_2^{\oplus}$ $OH^{\ominus}$. Однако этот реагент дает осадок с алкинами, содержащими концевую тройную связь, и, следовательно, с его помощью можно отличать алкины с концевой тройной связью от алкенов или от алкинов с неконцевой тройной связью.

$$R{-}C{\equiv}C{-}H + Ag(NH_3)_2^{\oplus}OH^{\ominus} \longrightarrow R{-}C{\equiv}C{-}Ag\downarrow + H_2O + 2NH_3$$

Следует отметить, что алканы не реагируют ни с одним из названных реагентов. Следовательно, соединение, не дающее положительной пробы ни с одним из указанных реагентов, может оказаться алканом.

В заключение этого небольшого обзора мы рассмотрим еще одну пробу.

5) **Спиртовый раствор нитрата серебра.** Алкилгалогениды реагируют с раствором нитрата серебра в спирте, при этом образуется осадок галогенида серебра (разд. 5.7). Появление осадка считается положительной пробой.

$$R{-}X + Ag^{\oplus} \xrightarrow{C_2H_5OH} AgX\downarrow + R^{\oplus} \xrightarrow[\text{реакция}]{\text{дальнейшая}}$$

Мы уже отмечали в разд. 5.7, что аллил- и бензилгалогениды также дают положительную пробу со спиртовым раствором нитрата серебра:

$$\underset{\text{аллилгалогенид}}{CH_2{=}CH{-}CH_2X} + Ag^{\oplus} \longrightarrow AgX\downarrow$$

$$\underset{\text{бензилгалогенид}}{C_6H_5CH_2X} + Ag^{\oplus} \longrightarrow AgX\downarrow$$

Однако винилгалогениды (и другие соединения, в которых галоген связан с sp^2-гибридизованным атомом углерода) не реагируют со спиртовым раствором нитрата серебра.

$$>C{=}C<^{X} + Ag^{\oplus} \not\longrightarrow \text{реакция не идет}$$

---

24. С помощью каких реакций вы сможете отличить между собой соединения в приведенных ниже парах:

а) $CH_3(CH_2)_6CH_3$ или $CH_3(CH_2)_3CH{=}CHCH_3$

б) циклогексадиен-1,4 или хлорциклогексан

в) $CH_3(CH_2)_5C{\equiv}C{-}H$ или $CH_3(CH_2)_5C{\equiv}C{-}CH_3$

г) $(CH_3)_2CHCl$ или $(CH_3)_2CHOH$

д) $CH_2{=}CHBr$ или CH_3CH_2Br

СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА АЛКИНОВ *. Простые алкины не поглощают в ультрафиолетовой области, поэтому мы будем рассматривать только их ИК- и ЯМР-спектры.

Инфракрасные спектры. ИК-Спектры простых алкинов содержат характеристическую полосу поглощения умеренной интенсивности в диапазоне

* Этот материал лучше рассмотреть вместе (или после) с подробным описанием спектроскопии в соответствующих главах учебника.

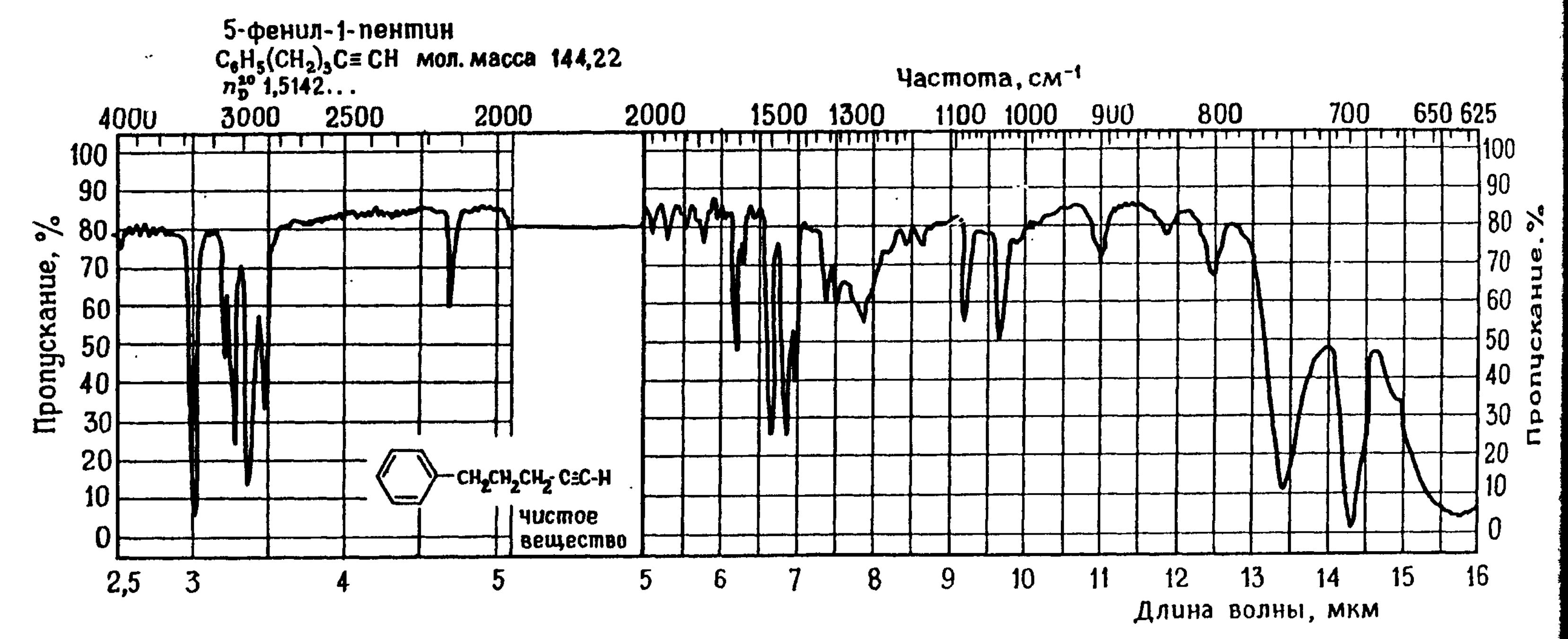


Рис. 9-1. Инфракрасный спектр 5-фенил-1-пентина.

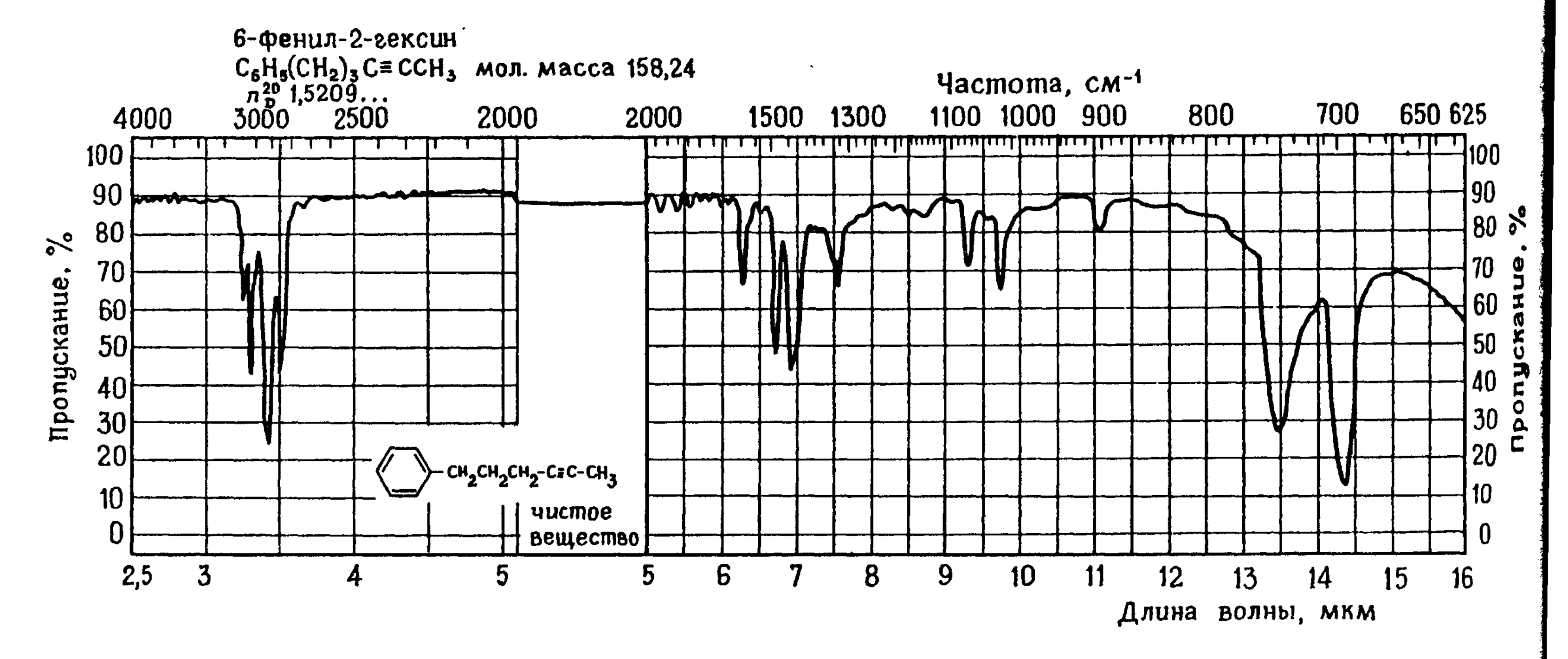


Рис. 9-2. Инфракрасный спектр 6-фенил-2-гексина.

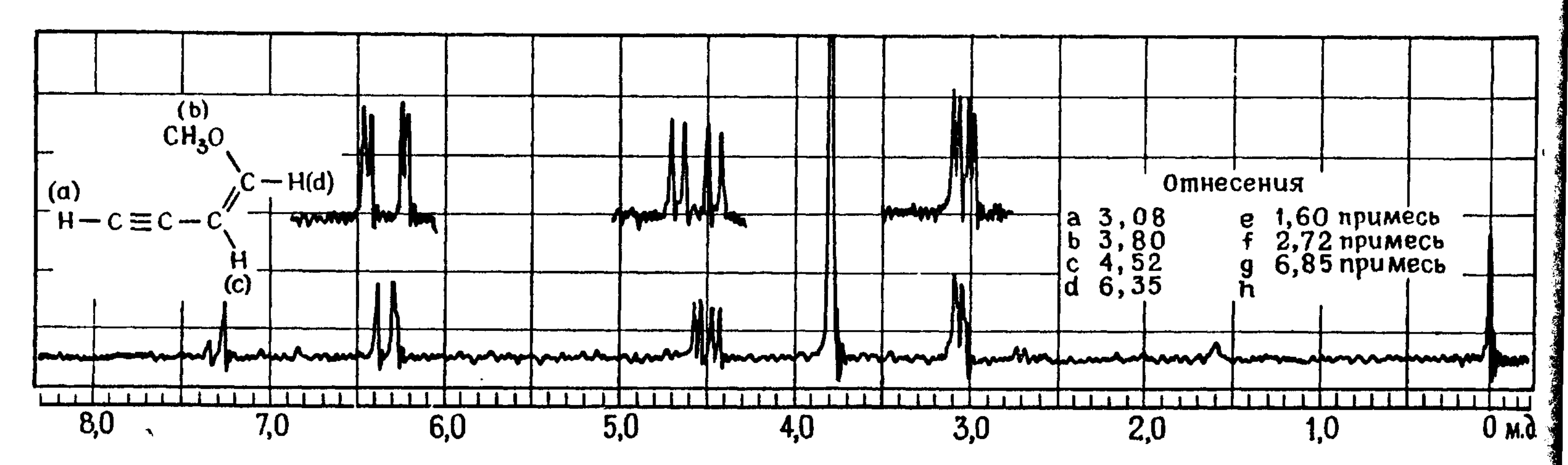


Рис. 9-3. ЯМР-спектр 1-метокси-1-бутен-3-ина. Отнесения даны на спектре. Выше даны сигналы в уширенном виде.

2255—2100 см$^{-1}$. Ацетилены с концевой тройной связью имеют четкую полосу поглощения связи C≡C, в то время как алкины без концевой тройной связи обычно показывают слабое поглощение; у симметричных алкинов (R—C≡C—R) эта полоса в ИК-спектре вообще может отсутствовать.

Алкины с концевой тройной связью дают в ИК-спектре интенсивную узкую полосу поглощения ≡C—H в области около 3300 см$^{-1}$. Некоторые спектральные характеристики алкинов представлены на примерах ИК-спектров 5-фенил-1-пентина (рис. 9-1) и 6-фенил-2-гексина (рис. 9-2).

ЯМР-Спектры. Сигналы протонов ≡C—H у алкинов с концевой тройной связью обнаруживаются в широком интервале от 1,8 до 3,1 м. д. (шкала δ), т. е. в необычно сильном поле, что обусловлено анизотропией тройной углерод-углеродной связи. (Детальный разбор анизотропных эффектов дан в гл. 29.)

π-Система тройной связи как бы передает достаточную «спиновую информацию», что приводит к расщеплению протона при ацетиленовой связи другим ближайшим протоном:

$$\text{H}-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H} \qquad J \approx 2\text{—}3 \text{ Гц}$$

ЯМР-Спектр 1-метокси-1-бутен-3-ина (рис. 9-3) более информативен. Сигнал метоксигруппы проявляется в виде синглета, сдвинутого в слабое

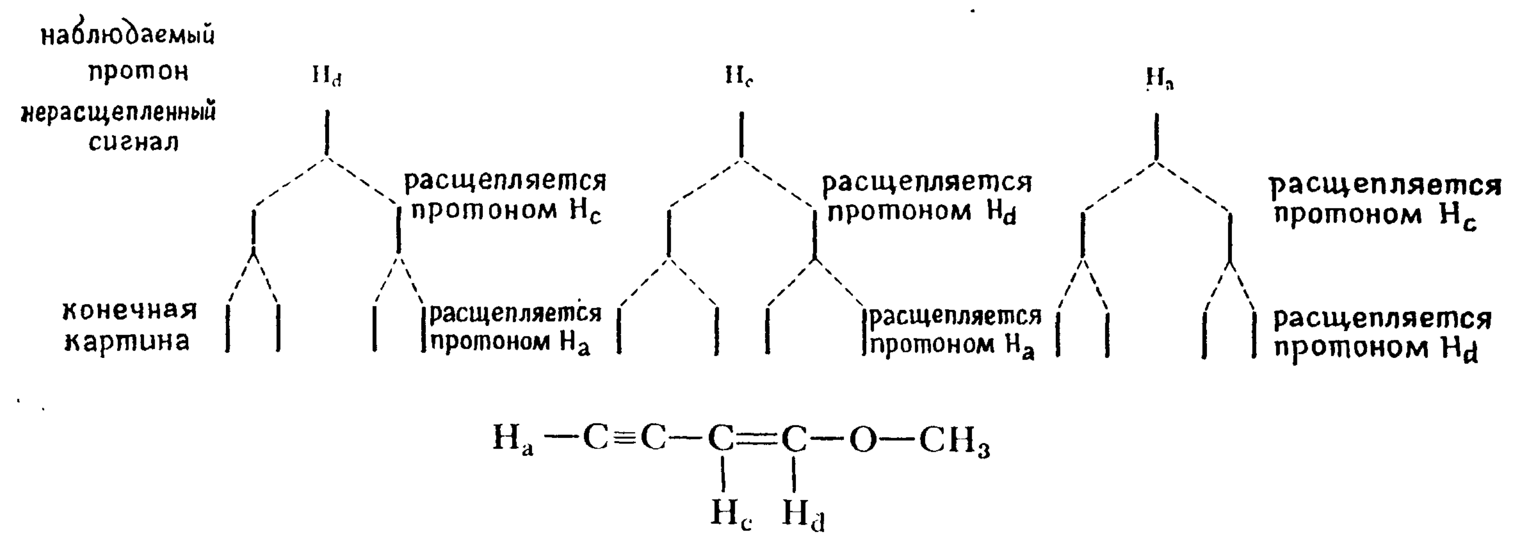


Рис. 9-4. Анализ расщепления метиновых протонов 1-метокси-1-бутен-3-ина. Расщепления показаны не в масштабе. Последовательность расщепления не влияет на конечную картину. Таким образом можно сначала показать расщепление H_a протоном H_c, а затем H_d протоном H_c, и результат будет тот же самый.

поле за счет индуктивного эффекта кислорода и суммарных анизотропных эффектов кратных связей (см. гл. 29). Сигналы протонов метиновых групп представлены сложными мультиплетами. Протон H_a (3,08δ) взаимодействует с H_c (4,52δ), давая дублет. Каждый сигнал этого дублета далее расщепляется благодаря слабому взаимодействию между H_a и H_d (6,35δ). Протон H_c расщепляется протоном в положении 1 (H_d), давая дублет (с большим значением J), и каждый сигнал дублета H_c далее расщепляется за счет уже отмеченного взаимодействия с H_a. Наконец, H_d расщепляется в дублет за счет взаимодействия с H_c, и далее каждый сигнал этого дублета расщепляется за счет слабого взаимодействия с H_a. Все это изображено на рис. 9-4.

Представленные дальние взаимодействия (охватывающие более трех связей) наглядно демонстрируют, как присутствие кратных связей в молекуле усложняет ЯМР-спектр соединения.

ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ

Ацетиленид. Соль ацетилена (алкина) с концевой тройной связью. Термин применяется также для обозначения соединений, содержащих ковалентную связь между металлом и концевой углерод-углеродной тройной связью.

$Na^{\oplus}\ {}^{\ominus}{:}C{\equiv}C{-}H$ — ацетиленид натрия

$Ag{-}C{\equiv}C{-}C_6H_5$ — фенилацетиленид серебра

Винилборан. Соединение типа

$$>C{=}C<^{}_{B<}$$

Винилбораны окисляются ($H_2O_2/OH^{\ominus}$) до енолов

$$>C{=}C<_{B<} \xrightarrow[OH^{\ominus}]{H_2O_2} >C{=}C<_{OH}$$

Винилбораны восстанавливаются (CH_3CO_2H) до алкенов

$$>C{=}C<_{B<} \xrightarrow{CH_3CO_2H} >C{=}C<_{H}$$

Винил-катион. Катион, содержащий положительный заряд на атоме углерода при двойной связи. Такой углеродный атом становится *sp*-гибридизованным:

$$>\underset{sp^2}{C}{=}\overset{\oplus}{\underset{sp}{C}}-$$ винил-катион

Винил-катионы образуются в результате присоединения электрофильной частицы к углерод-углеродной тройной связи. В общем они менее устойчивы, чем первичные алкильные карбокатионы.

$$-C{\equiv}C- \;\xrightarrow{E^{\oplus}}\; \underset{E}{>}C{=}\overset{\oplus}{C}-$$ образование винил-катиона

Енол. Соединение, в котором оксигруппа связана с углерод-углеродной двойной связью. Его можно рассматривать как замещенный виниловый спирт. Енолы, как правило, неустойчивы и изомеризуются в таутомерные им соединения с карбонильной группой, называемые кето-формой.

$$>C{=}C<^{OH} \rightleftarrows H{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}C\overset{O}{\lessdot}$$

енол — кето-форма

Катализатор Линдлара. Катализатор гетерогенного гидрирования алкина в *цис*-алкен. Этот катализатор состоит из палладия, окиси свинца (PbO) и карбоната кальция.

Кето-форма. Соединение, содержащее связь углерод — водород рядом с карбонильной группой $\left(>C{=}O\right)$. Таутомер енола. Термин используется только при обсуждении таутомерных структур.

$$-\overset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}{-}C\overset{O}{\lessdot}$$

СН-Кислота. Соединение, которое может отдавать протон, связанный с атомом углерода, какому-либо подходящему основанию, образуя при этом карбанион. Наиболее известными СН-кислотами являются алкины с концевой тройной связью. Алкины представляют собой очень слабые СН-кислоты.

Простой эфир енола. Эфир (типа R—O—R), в котором одна из групп, связанных с атомом кислорода, содержит двойную связь.

$$>C=C<^{O-R}$$

Прототропное равновесие. Равновесие между структурами, которые отличаются лишь местом присоединения протона. Обычно они отличаются не только положением протона, но и расположением простой и кратной связей. Примерами прототропного равновесия являются кето-енольная таутомерия и енамин-иминное равновесие. Приведенное ниже равновесие алкина и аллена, катализируемое основанием, является другим примером прототропного равновесия.

$$CH_3-C\equiv C-CH_3 \rightleftarrows CH_2=C=CH-CH_3$$

Сложный эфир енола. Соединение типа

$$>C=C<^{O-C(=O)-R}$$

Сложные эфиры енолов образуются в результате присоединения одной молекулы карбоновой кислоты к алкину

$$-C\equiv C- + R-C(=O)-O-H \xrightarrow[H^{\oplus}]{Hg^{2\oplus}} {}_{H}>C=C<^{O-C(=O)-R}$$

Таутомеры. Структуры, взаимопревращающиеся посредством прототропного равновесия. Само явление носит название *таутомерии.*

ЗАДАЧИ

25. Нарисуйте структуры и назовите все изомерные алкины формулы C_6H_{10}. (Энантиомеры не учитывайте.)

26. Сравните поведение 1- и 2-бутинов при взаимодействии со следующими реагентами:

а) Na, NH_3 (жидк.)
б) $HgSO_4$, H_2SO_4, H_2O
в) 2 моля DBr
г) 2 моля Cl_2, пероксид ацетила
д) $NaNH_2$, NH_3 (жидк.)
е) $Ag(I)/NH_4OH$
ж) H_2, Pd, $BaSO_4$, пиридин
з) CH_3MgCl
и) BH_3, затем H_2O_2, $OH^{\ominus}$
к) CH_3SH, пероксид ацетила

27. Предложите удобные синтезы следующих соединений, исходя из ацетилена и других необходимых реагентов:

а) $CH_2=CH_2$
б) C_2H_6
в) $CH_3-C\equiv C-H$
г) $CH_3-C\equiv C-D$
д) $CH_3CH=CHCH_3$(*цис*)
е) $CH_3CH=CHCH_3$(*транс*)
ж) $CH_3CCl=CH_2$
з) $CH_3CH=CHCl$(*цис*)
и) $CH_3CH=CHCl$(*транс*)
к) C_2D_2
л) CH_3CH_2OH
м) CH_3CHO
н) CH_3CDO
о) $CH_3C(O)CH_3$
п) CCl_2CCl_2
р) $HC\equiv CCH_2CH=CH_2$
с) $CH_3C(O)CH_2CH_3$
т) поливинилхлорид (разд. 8.8)

28. Предскажите основные продукты присоединения HBr к следующим соединениям в условиях ионного и свободнорадикального процессов:

а) метилацетилен
б) хлорацетилен
в) трифторметилацетилен
г) циклодецин

29. Хотя дегалогенирование, показанное ниже, является в принципе хорошим способом получения алкинов, оно используется нечасто. Можете ли вы объяснить почему?

$$R-CX_2-CX_2-R + Zn \rightarrow R-C\equiv C-R + 2ZnX_2$$

30. Как осуществить следующие превращения? Укажите, какие реагенты для этого нужны.

а) $CH_3CH_2Cl \rightarrow HC{\equiv}CH$

б) $CH_3C{\equiv}CCH_3 \rightarrow CH_3CHO$ ($CH_3C(=O)H$)

в) $HC{\equiv}CH \rightarrow CH_3CBrClCBrClCH_3$

г) $(CH_3)_2CH{-}C{\equiv}CH \rightarrow (CH_3)_2CHCH_2C(=O)H$

д) $(CH_3)_2CH{-}C{\equiv}CH \rightarrow (CH_3)_2CH{-}C(=O){-}CH_3$

е) $CH_3CH_3 \rightarrow CH_3CO_2H$

ж) $CH_3(CH_2)_3CH{=}CH_2 \rightarrow CH_3(CH_2)_3C{\equiv}CH$

з) $CH_3C{\equiv}CH \rightarrow CH_3CH_2CH_2D$

31. Предложите простые химические пробы для того, чтобы отличить друг от друга следующие соединения:

а) метилацетилен и диметилацетилен
б) 1-хлорпропин и 1-хлорпропан
в) пропин и пропен
г) циклодекан и циклодецин
д) циклогексен и циклогексан
е) этилхлорид и винилхлорид
ж) пропан и пропин
з) 1-бутин и 2-бром-2-бутен
и) 2-бутин и 2-бром-2-бутен
к) *н*-гексан и *н*-бутанол ($CH_3CH_2CH_2CH_2OH$)

32. Определите неизвестные соединения, обозначенные буквами, в следующей цепи реакций:

$$\textit{цис}\text{-2-бутен} \xrightarrow[CCl_4]{Br_2} \text{А} \xrightarrow[\text{жидк. } NH_3]{NH_2^{\ominus}} \text{Б } (C_4H_6) \xrightarrow[\text{жидк. } NH_3]{Na} \text{В}$$

$$\text{В} \xrightarrow[CCl_4]{Br_2} \text{Г} \xrightarrow[\text{жидк. } NH_3]{NH_2^{\ominus}} \text{Д} \xrightarrow[\text{катализатор Линдлара}]{H} \textit{цис}\text{-2-бутен}$$

(Примечание: несколько соединений повторяется в этой схеме.)

33. Какие органические продукты получатся при окислении следующих органоборанов с помощью пероксида водорода в щелочном растворе?

а) $(CH_3CH{=}CH)_3B$
б) $[CH_3CH{=}C(CH_3)]_3B$
в) $(CH_3)_3B$
г) $CH_2{=}CH{-}B[CH(CH_3)C(CH_3)_2H]_2$

34. При реакции аллена с амидом лития $LiNH_2$ в жидком аммиаке и обработке реакционной смеси D_2O образуется $CH_3-C\equiv C-D$. Предложите механизм этого превращения.

35. $^{13}CH_3-C\equiv C-H$ можно превратить в смесь $^{13}CH_3-C\equiv C-H$ и $CH_3-C\equiv {}^{13}C-H$ при действии амид-аниона в жидком аммиаке. а) Установите механизм этой реакции. б) В чем она подобна превращению енола в кето-форму под действием основания? в) Чем они различаются?

36. Теплоты образования этана, этена и этина составляют —20, +12 и +54 ккал/моль соответственно (1 ккал = 4184 Дж). О чем говорят эти данные? Теплоты образования диоксида углерода и воды составляют —94 и —58 ккал/моль соответственно. Используя эти данные, подсчитайте, какие из углеводородов выделяют наибольшее количество тепла при полном сгорании до диоксида углерода и воды.

37. При реакции *трет*-бутилацетилена с соляной кислотой образуется небольшое количество 3-хлор-2,3-диметил-1-бутена. Объясните, как он образуется.

38. Предложите механизм для каждой из следующих реакций:

а) $CH_3NH_2 + H{-}C{\equiv}C{-}C(CH_3)_2{-}I \rightarrow CH_3NH{-}CH{=}C{=}(CH_3)_2$

б) $CH_3NH_2 + (CH_3)_2CH{-}C{\equiv}C{-}C(CH_3)_2Br \rightarrow C(CH_3)_2{=}C{=}C{=}C(CH_3)_2$

39. Используя данные по длинам связей (табл. 2-3 и 2-5), определите, может ли ацетальдегид оказаться более устойчивым, чем соответствующий енол.

*40.**. Предложите, с помощью каких спектральных методов можно отличить друг от друга следующие вещества:

а) $C_6H_5—C{\equiv}C—H$ и $C_6H_5—C{\equiv}C—C_6H_5$

б) $CH_3—C{\equiv}C—CH_2CH_3$ и $CH_3—C{\equiv}C—CH_2CD_3$

в) $CH_3—C{\equiv}C—CH_3$ и $CH_3—C{\equiv}C—CH_2CH_3$

г) $CHCl{=}CH—CH_2—C{\equiv}C—H$ и $H_2C{=}CH—CH_2—C{\equiv}C—Cl$

д) *цис-* и *транс-*$CH_3C{\equiv}CCH{=}CHCH_3$

*41.**. Изобразите ЯМР-спектры следующих соединений. (Для простоты вы можете считать, что расщепление от тройной связи несущественно.)

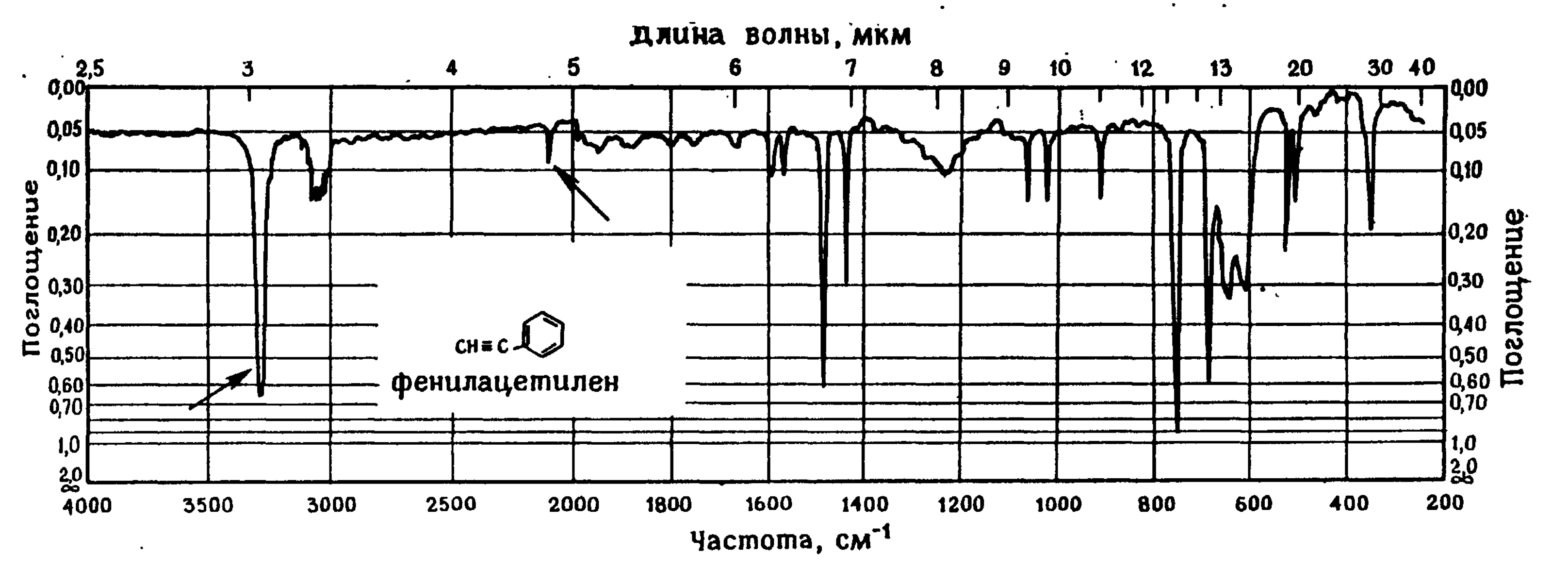
а) $CH_3—C{\equiv}C—CH_3$

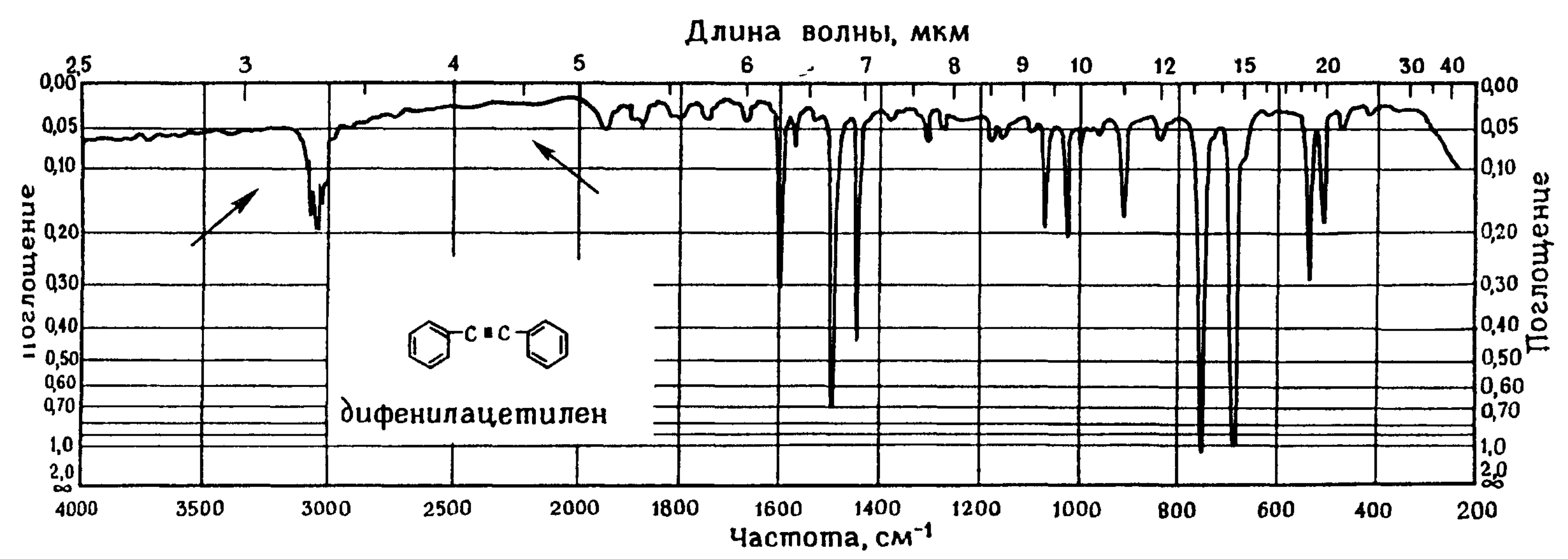
б) $CH_3CH_2C{\equiv}C—H$

в) $CH_2{=}C{=}CHCH_3$

*42**. Как будут отличаться ИК-спектры 1- и 2-бутинов?

*43**. Объясните различия, указанные стрелками на следующих ИК-спектрах.





* Решение этой задачи требует знания спектроскопии.

10. СПИРТЫ

10.1. ВВЕДЕНИЕ

Гидроксильная группа —OH является функциональной группой двух важных классов соединений — *фенолов* и *спиртов*. В фенолах она связана с sp^2-гибридизованным атомом углерода бензольного кольца, и это, как будет показано в т. 2, гл. 23, придает ей особые химические свойства. Спирты содержат OH-группу, связанную с sp^3-гибридизованным атомом углерода. Гидроксильные группы такого типа достаточно устойчивы. Помимо фенолов существуют еще другие соединения с гидроксильными группами, не связанными с sp^3-гибридизованным углеродом; но эти OH-группы либо неустойчивы, например в случае енолов, либо являются составной частью других функциональных групп, например карбоксильных (COOH).

фенол

спирт

карбоновая кислота

«Спирты» условно разделяют на три большие группы: *простые спирты*, *стерины* и *углеводы*. Эти группы охватывают огромное число соединений, содержащих связь C_{sp^3}—OH. В данной главе мы не рассматриваем стерины и углеводы, хотя обе группы имеют большое биологическое значение; для первых характерна специфическая полициклическая структура (гл. 7), а вторые содержат три и более гидроксильных групп в молекуле.

холестерин (стерин)

(+)-глюкоза (углевод)

Начало данной главы мы посвятим физическим свойствам спиртов. Это поможет нам понять влияние гидроксильных групп в целом на физические свойства органических соединений. После рассмотрения номенклатуры спиртов мы остановимся на одном из важных вопросов — на синтезе спиртов. Далее мы сосредоточим внимание на химических реакциях, характерных для спиртов. В заключение будут показаны некоторые методы распознавания спиртов.

10. СПИРТЫ

10.1. ВВЕДЕНИЕ

Гидроксильная группа —OH является функциональной группой двух важных классов соединений — *фенолов* и *спиртов*. В фенолах она связана с sp^2-гибридизованным атомом углерода бензольного кольца, и это, как будет показано в т. 2, гл. 23, придает ей особые химические свойства. Спирты содержат OH-группу, связанную с sp^3-гибридизованным атомом углерода. Гидроксильные группы такого типа достаточно устойчивы. Помимо фенолов существуют еще другие соединения с гидроксильными группами, не связанными с sp^3-гибридизованным углеродом; но эти OH-группы либо неустойчивы, например в случае енолов, либо являются составной частью других функциональных групп, например карбоксильных (COOH).

фенол — спирт ($H-CH(Cl)-CH_2-CH(H)-O-H$) — карбоновая кислота ($R-C(=O)-O-H$)

«Спирты» условно разделяют на три большие группы: *простые спирты*, *стерины* и *углеводы*. Эти группы охватывают огромное число соединений, содержащих связь C_{sp^3}—OH. В данной главе мы не рассматриваем стерины и углеводы, хотя обе группы имеют большое биологическое значение; для первых характерна специфическая полициклическая структура (гл. 7), а вторые содержат три и более гидроксильных групп в молекуле.

холестерин (стерин) — (+)-глюкоза (углевод)

Начало данной главы мы посвятим физическим свойствам спиртов. Это поможет нам понять влияние гидроксильных групп в целом на физические свойства органических соединений. После рассмотрения номенклатуры спиртов мы остановимся на одном из важных вопросов — на синтезе спиртов. Далее мы сосредоточим внимание на химических реакциях, характерных для спиртов. В заключение будут показаны некоторые методы распознавания спиртов.

10.2 ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПИРТОВ

Многие необычные физические свойства спиртов, особенно низкомолекулярных, обусловлены наличием гидроксильной группы в молекуле. Например, простейшие члены таких рядов соединений, как алканы, алкены, алкины, алкилгалогениды и простые эфиры, имеют очень низкие температуры кипения по сравнению с простейшим спиртом — метанолом (табл. 10-1). Этанол — следующий член гомологического ряда спиртов —имеет гораздо более высокую температуру кипения (78° C), чем диметиловый эфир (—24° C), хотя брутто-формула обоих соединений одинакова: C_2H_6O. Метанол и этанол смешиваются с водой в любых соотношениях в отличие от других соединений, представленных в табл. 10-1.

Таблица 10-1

Физические свойства спиртов и других простых соединений

Соединение: формула	Соединение: название	Т. кип., °C	Растворимость в воде, мл/100 мл [a]
CH_4	Метан	—161	3,5
C_2H_6	Этан	—88	4,7
$CH_3CH_2CH_3$	Пропан	—42	6,5
$CH_3CH_2CH_2CH_3$	Бутан	—0,5	15
$CH_3(CH_2)_3CH_3$	Пентан	36	0,034 г/100 мл
$C(CH_3)_4$	2,2-Диметилпропан	9,5	Нерастворим
$CH_3(CH_2)_6CH_3$	Октан	126	0,002 г/100 г
$CH_2=CH_2$	Этен	—102	11
$CH_2=CHCH_3$	Пропен	—48	
$HC\equiv CH$	Этин	—75	100
$HC\equiv CCH_3$	Пропин	—23	
CH_3Cl	Хлорметан	24	303
CH_3CH_2Cl	Хлорэтан	13	0,447 г/100 г
$CH_3CH_2CH_2Cl$	1-Хлорпропан	47	0,232 г/100 г
$CH_3CH_2CH_2CH_2Cl$	1-Хлорбутан	79	0,066 г/100 г
CH_3OCH_3	Диметиловый эфир	—24	37
$CH_3CH_2OCH_2CH_3$	Диэтиловый эфир	35	6,95 г/100 г
CH_3OH	Метанол	65	Неограниченна
C_2H_5OH	Этанол	78	»
$CH_3CH_2CH_2OH$	1-Пропанол	98	»
$CH_3(CH_2)_4OH$	1-Пентанол	138	2,7 г/100 мл
$CH_3(CH_2)_7OH$	1-Октанол	195	0,059/100 г

[a] Количества газообразных веществ указаны в миллилитрах при 17—20° C.

Все указанные отличительные особенности спиртов объясняются наличием межмолекулярных водородных связей. Возникающие между молекулами спирта водородные связи обусловливают более высокие температуры кипения по сравнению с алкилгалогенидами и другими подобными соединениями, а наличие водородных связей между молекулами спирта и молеку-

лами воды обеспечивает хорошую смешиваемость низших спиртов с водой.

```
        R
        |
R—O     O      
    \H····  \H
              ·····O—R
                  /
                 H
```

межмолекулярные водородные связи повышают температуру кипения

```
            R
            |
            O
           /
         H
       ··
R—O··          R
   \           |
    H····O—H···O
        /       \
       H         H
```

межмолекулярные водородные связи увеличивают растворимость в воде

По мере удлинения углеводородной цепи спиртов относительное влияние водородных связей уменьшается. Этим обстоятельством и объясняется то, что одноатомные спирты (содержащие одну гидроксильную группу) с длинной углеводородной цепью приближаются по своим физическим свойствам к соответствующим углеводородам (табл. 10-1).

Спектральные свойства спиртов и влияние водородных связей на молекулярные спектры мы рассмотрим в конце этой главы.

10.3. НОМЕНКЛАТУРА

Существуют три системы названий спиртов: система *IUPAC*, *карбинольная* система и *спиртовая* система. Наименее применима из них карбинольная система, хотя и она встречается в литературе.

Согласно системе IUPAC, низшие спирты называют, прибавляя окончание *-ол* к названию соответствующего алкана, т. е. их рассматривают как *алканолы*.

Правила номенклатуры спиртов по системе IUPAC следующие:

1. Выбирают наиболее длинную углеродную цепь, содержащую ОН-группу. К названию алкана, обозначающему данную углеродную цепь, присоединяют окончание *-ол*; образованное название становится основным для данного спирта. *Ниже даны примеры образования основных названий, но они не являются полными названиями спиртов. Для ясности опущены атомы водорода.*

```
                     C  OH          C—C—C
                     |  |           |
C—C—C—C           C—C—C—C      C—C—C—C—C—C—
      |              |              |
      OH             C              OH
(бутанол)         (бутанол)       (гептанол)
```

2. Атомы углерода основной цепи нумеруются таким образом, чтобы атом, связанный с гидроксильной группой, получил наименьший возможный номер. Этим номером обозначается положение гидроксильной группы. Положение других заместителей в молекуле обозначается номером углеродного атома, с которым они связаны; так же обозначается положение кратной связи в молекуле. Ниже даны примеры такой нумерации заместителей и гидроксильных групп.

```
                                          CH3CHCH3
                                             |
CH3CH2—OH           CH3CH2CH2—OH             OH
этанол              1-пропанол            2-пропанол
```

$CH_3-C(CH_3)_2-CH_2-OH$

2,2-диметил-1-пропанол

$CH_2{=}CH-CH_2-CH(OH)-CH_3$

4-пентен-2-ол

$C_6H_5-CH_2CH_2-OH$

2-фенилэтанол

$Cl-CH_2CH_2-OH$

2-хлорэтанол

Ниже приведена структурная формула, в которой наиболее протяженная цепь из 8 атомов углерода не взята за основу названия, поскольку она не несет гидроксильной группы. Вместо нее более короткая углеродная цепь из 7 атомов углерода, но *содержащая* гидроксильную группу, дает название спирту. *Правильно* выбранная углеродная цепь выделена жирным шрифтом.

$CH_3CH_2CH_2CH_2-C(CH_2CH_2OH)(CH_3)-CH_2CH_2CH_3$

3-метил-3-пропил-1-гептанол

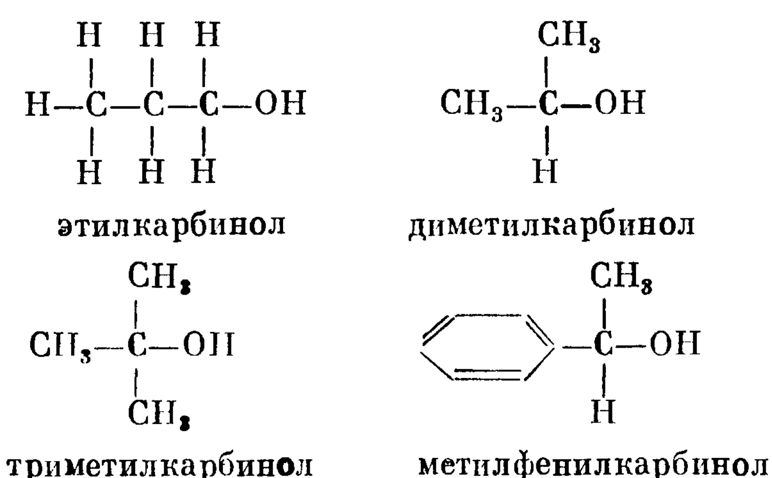
Приводим еще несколько примеров названий циклических спиртов.

циклогексанол

2-этил-3-циклопентен-1-ол

цис-2-метил-циклогексанол

Согласно *карбинольной системе*, метанол называют карбинолом, а остальные спирты рассматриваются как производные карбинола. В примерах, данных ниже, так называемый карбинольный углерод выделен **жирным шрифтом.**



этилкарбинол — диметилкарбинол — триметилкарбинол — метилфенилкарбинол

В спиртовой системе, которая применяется чаще всего, спирты называют, прибавляя к названию соответствующей алкильной группы слово спирт. Низшие спирты обычно имеют тривиальные названия, иные, чем в системе IUPAC (табл. 10-2)



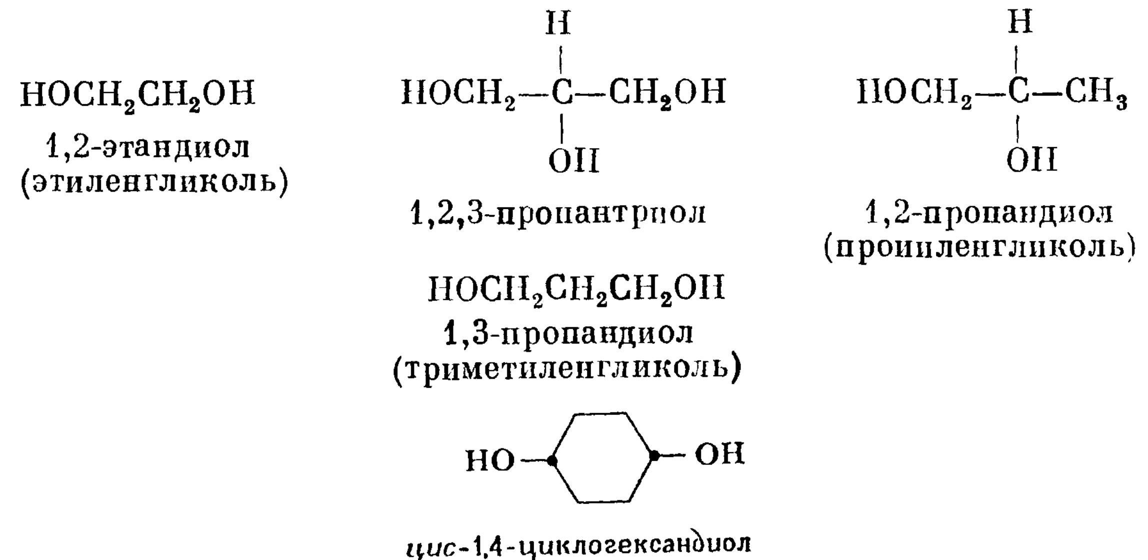
метиловый спирт (древесный спирт) — этиловый спирт (винный спирт) — изопропиловый спирт

Таблица 10-2

Спирты

Название	Формула	Т. пл., °С	Т. кип., °С
Метиловый	CH_3OH	—97	65
Этиловый	CH_3CH_2OH	—115	78
н-Пропиловый	$CH_3(CH_2)_2OH$	—126	97
н-Бутиловый	$CH_3(CH_2)_3OH$	—90	118
н-Пентиловый (или *н*-амиловый)	$CH_3(CH_2)_4OH$	—79	138
н-Гексиловый	$CH_3(CH_2)_5OH$	—52	157
н-Гептиловый	$CH_3(CH_2)_6OH$	—34	176
н-Октиловый	$CH_3(CH_2)_7OH$	—15	195
н-Нониловый	$CH_3(CH_2)_8OH$	—8	215
н-Дециловый	$CH_3(CH_2)_9OH$	6	228
н-Додециловый (или лауриловый)	$CH_3(CH_2)_{11}OH$	24	262
н-Тетрадециловый (или миристиловый)	$CH_3(CH_2)_{13}OH$	38	289
н-Гексадециловый (или цетиловый)	$CH_3(CH_2)_{15}OH$	49	
Изопропиловый	$(CH_3)_2CHOH$	—86	83
Изобутиловый	$(CH_3)_2CHCH_2OH$	—108	108
втор-Бутиловый	$CH_3CH_2CH(CH_3)OH$	—114	100
трет-Бутиловый	$(CH_3)_3COH$	26	83
Изопентиловый (или изоамиловый)	$(CH_3)_2CHCH_2CH_2OH$	—117	132
трет-Пентиловый (или *трет*-амиловый)	$CH_3CH_2C(OH)(CH_3)_2$	—12	102
Аллиловый	$CH_2{=}CHCH_2OH$	—129	97
α-Фенилэтиловый	$C_6H_5CH(OH)CH_3$	20	205
β-Фенилэтиловый	$C_6H_5CH_2CH_2OH$	—27	221

Простые спирты, содержащие две или более гидроксильные группы по системе IUPAC, называются *диолами* (или *гликолями*), *триолами* и т. д.



Соединения, в которых у одного атома углерода имеются две гидроксильные группы, т. е. 1,1-диолы (или *гем*-диолы), находятся в равновесии с карбонильным соединением и водой. Обычно это равновесие сдвинуто в сто-

$$(CH_3)_2C{=}O + H_2O \rightleftharpoons H_3C{-}C(OH)_2{-}CH_3$$

ацетон (карбонильное соединение) — 2,2-пропандиол (*гем*-диол)

рону карбонильного соединения, так что *гем*-диолы не представляют обычно значительного интереса.

Независимо от названий спирты классифицируют по числу атомов водорода, связанных с карбинольным углеродом. *Первичный спирт* имеет два атома водорода у карбинольного атома углерода, *вторичный спирт* — один атом водорода и *третичный спирт* — ни одного. Для удобства метиловый спирт также относят к первичным спиртам.

первичный спирт	вторичный спирт	третичный спирт
$R-CH_2-OH$ (R—C(H)(H)—OH)	R_2CH-OH (R—C(R)(H)—OH)	R_3C-OH (R—C(R)(R)—OH)
$C_6H_5CH_2OH$	$C_6H_5CH(OH)C_6H_5$	$(C_6H_5)_2C(OH)CH_2C_6H_5$
бензиловый спирт (первичный)	бензгидрол (вторичный)	бензилдифенилкарбинол (третичный)

---

1. Назовите приведенные ниже спирты и идентифицируйте их как первичные, вторичные или третичные.

а) $CH_3CH{=}CHCH_2OH$

б) $CH_3CH_2CH_2CH(CH_3)OH$

в) C(H)(CH$_3$)(CH$_2$CH$_2$OH)(C$_6$H$_5$) (стереоформула)

г) $CH_3-CH(OH)-CH_2CH_2-CH(OH)-CH_2CH_3$

д) $CH_3-CH(OH)-CH_2CH_2-C(CH_3)(C_6H_5)-CH_2CH_3$

е) $CH_3(H)C{=}C(H)CH_2CH_2OH$

2. Нарисуйте структуры и назовите по системе IUPAC первичный, вторичный и третичный спирты, каждый из которых содержит по семь атомов углерода.

10.4. СИНТЕЗ СПИРТОВ

Некоторые методы синтеза спиртов уже рассмотрены в предыдущих главах. Здесь мы остановимся на нескольких основных методах синтеза спиртов. Мы детально рассмотрим использование реактивов Гриньяра для синтеза спиртов и ограничения этих реакций. (Интересующиеся могут вернуться к разд. 6.7.) В конце главы кратко представлены промышленные способы получения некоторых спиртов.

КРАТКИЙ ОБЗОР. Выше были упомянуты некоторые методы синтеза спиртов. В разд. 5.3 и 8.6 были описаны S_N-реакции, а также реакции прямой гидратации алкенов, в результате которых образуются спирты. Практическое применение этих реакций для синтеза спиртов весьма ограничено из-за

побочных процессов. Ниже приведены примеры таких реакций, причем в случае «б» показано, как перегруппировка карбокатиона приводит к нежелательному (побочному) продукту.

а) $(+)\text{-}C_6H_5CHClCH_3 + H_2O \xrightarrow[20\%\ H_2O]{80\%\ CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3} (\pm)\text{-}C_6H_5CH(OH)CH_3$

б) $C_6H_5CHClCH{=}CH_2 \xrightarrow[\text{нагревание}]{H_2O} C_6H_5CH{=}CHCH_2OH$

в) $CH_3SCH_2CH_2Cl \xrightarrow[\text{нагревание}]{H_2O} CH_3SCH_2CH_2OH$

г) $NO_2CH{=}CHCOOH \xrightarrow[\text{нагревание}]{HCO_2H/H_2O} NO_2CH_2CH(OH)COOH$

3-нитропропеновая кислота (HCO_2H—муравьиная кислота) — 2-окси-3-нитропропионовая кислота

---

3. Объясните механизм превращения $C_6H_5CHClCH{=}CH_2$ в $C_6H_5CH{=}CHCH_2OH$ в воде.

В следующем разделе мы покажем, каким образом к двойной связи алкенов могут быть присоединены элементы воды (Н и ОН) без добавления *воды* как таковой к алкену.

ГИДРОБОРИРОВАНИЕ — ОКИСЛЕНИЕ АЛКЕНОВ. Напомним, что диборан присоединяется к алкенам, образуя триалкилбораны (разд. 8.5). При окислении алкилборанов щелочным раствором пероксида водорода связь С—В превращается в связь С—ОН с сохранением конфигурации. *Поскольку цис-присоединение диборана к алкену происходит против правила Марковникова, последующее окисление продукта гидроборирования в указанных условиях приводит к цис-гидратации алкена против правила Марковникова*.* Эта ситуация противоположна катализируемой кислотой гидратации алкена, которая приводит к преимущественному *транс*-присоединению воды по правилу Марковникова.

Общая схема реакции:

$$\rangle C{=}C\langle + BH_3 \longrightarrow (H-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-)_3B \xrightarrow[OH^\ominus]{H_2O_2} H-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-OH$$

Примеры:

1-метилциклогексен $\xrightarrow{BH_3}\ \xrightarrow[OH^\ominus]{H_2O_2}$ *транс*-2-метилциклогексанол (75%)

норборнен $\xrightarrow{BH_3}$ $(\ldots)_3B$ $\xrightarrow[OH^\ominus]{H_2O_2}$ *экзо*-норборниловый спирт

* В гл. 9 мы видели, как алкены могут превращаться в диолы в результате аналогичной последовательности реакций.

Механизм окисления органоборана щелочным раствором пероксида водорода, вероятно, таков: первоначально гидропероксид-анион присоединяется к бору, затем промежуточный продукт перегруппировывается с потерей гидроксид-иона, и в конечном счете образуется борат $R_2B—OR$.

$$H_2O_2 + OH^{\ominus} \rightleftarrows \underset{\text{гидропероксид-анион}}{HO—O^{\ominus}} + H_2O$$

$$R_2B—R + HO_2^{\ominus} \xrightarrow[\text{аддукта}]{\text{образование}} R_2\overset{\ominus}{B}(R)—O—O—H \xrightarrow[-OH^{\ominus}]{\text{R мигрирует}} R_2B—OR$$

В результате двукратного присоединения $HOO^{\ominus}$ с последующей миграцией R и отщеплением $OH^{\ominus}$ образуется эфир борной кислоты $B(OR)_3$:

$$R_2B—OR \xrightarrow{HO_2^{\ominus}} \xrightarrow{-OH^{\ominus}} RB(OR)_2 \xrightarrow{HO_2^{\ominus}} \xrightarrow{-OH^{\ominus}} \underset{\text{эфир борной кислоты}}{B(OR)_3}$$

---

4. Определите, какие спирты образуются при гидроборировании — окислении следующих соединений:

а) $D_2C{=}CHCH_3$
б) $CH_3CH{=}CHCH_3$ (Z-изомер)
в) $CH_3CH{=}CHCH_3$ (E-изомер)
г) 1-метилциклогексен (CH_3)
д) метиленциклогексан ($=CH_2$)

ГИДРОБОРИРОВАНИЕ — КАРБОНИЛИРОВАНИЕ — ОКИСЛЕНИЕ АЛКЕНОВ. Триалкилбораны образуют аддукты с монооксидом углерода, которые в свою очередь окисляются щелочным раствором пероксида водорода до триалкилкарбинолов. В этой реакции углеродный атом монооксида углерода становится карбинольным. Способ очень удобен для получения симметричных триалкилкарбинолов, так как реакция протекает быстро при атмосферном давлении. Карбонилирование борорганического соединения состоит из трех отдельных стадий, в каждой из них алкильная группа мигрирует от атома бора к углероду монооксида углерода.

Общая схема реакции:

$$>C{=}C< \xrightarrow{BH_3} \left(H—\overset{|}{\underset{|}{C}}—\overset{|}{\underset{|}{C}}—\right)_3 B \xrightarrow{CO} \xrightarrow[OH^{\ominus}]{H_2O_2} \left(H—\overset{|}{\underset{|}{C}}—\overset{|}{\underset{|}{C}}—\right)_3 COH$$

Примеры:

$$\text{циклогексен} \xrightarrow{BH_3} (C_6H_{11})_3B \xrightarrow[100^\circ C]{CO} \xrightarrow[OH^{\ominus}]{H_2O_2} (C_6H_{11})_3COH \quad (85\%)$$

трициклогексилкарбинол

$$H_2C{=}CHCH_3 \xrightarrow{BH_3} (CH_3CH_2CH_2)_3B \xrightarrow[100^\circ C]{CO} \xrightarrow[OH^{\ominus}]{H_2O_2} (CH_3CH_2CH_2)_3COH$$

три-*н*-пропилкарбинол

$$\text{норборнен} \xrightarrow{BH_3} (\text{норборнил})_3B \xrightarrow[100^\circ C]{CO} \xrightarrow[OH^{\ominus}]{H_2O_2} (\text{норборнил})_3COH$$

норборнен — три-экзо-норборнилкарбинол

СИНТЕЗЫ С ПОМОЩЬЮ МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ — ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ: Реактивы Гриньяра и литийорганические соединения обычно не реагируют с углерод-углеродной двойной связью, так как атом углерода при двойной связи не имеет достаточного положительного заряда для присоединения карбаниона и, что еще важнее, присоединение карбаниона к алкену привело бы к энергетически невыгодному промежуточному карбаниону.

$$-\overset{|}{\underset{|}{C}}{:}^{\ominus}\ {}^{\oplus}MgX + \;>C{=}C< \;\not\rightarrow\; -\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}{:}^{\ominus}\ \overset{\oplus}{Mg}X$$

карбанион — реакция не идет

Карбонильная группа, напротив, содержит sp^2-углеродный атом, имеющий достаточный положительный заряд (атом кислорода более электроотрицателен, чем углерод), поэтому анион, образующийся в результате присоединения карбаниона к карбонильному атому углерода, является относительно устойчивым алкоголят-ионом. Таким образом, при взаимодействии реактивов Гриньяра и литийорганических соединений с карбонильными производными образуются *алкоголяты* металлов, которые при действии воды или разбавленной кислоты можно превратить в соответствующие спирты.

$$-\overset{|}{\underset{|}{C}}{:}^{\ominus}\ {}^{\oplus}MgX + \;>C{=}\ddot{O}{:} \rightarrow -\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\ddot{\underset{..}{O}}{:}^{\ominus}\ \overset{\oplus}{Mg}X \xrightarrow{H_2O} -\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-OH + MgXOH$$

карбонильное соединение — алкоголят — спирт

Из приведенных ниже примеров видно, что взаимодействие реактивов Гриньяра с формальдегидом и другими альдегидами и кетонами представляет собой прекрасный способ получения первичных, вторичных и третичных спиртов соответственно.

$$RMgX \xrightarrow[\text{формальдегид}]{H_2C=O} RCH_2\overset{\ominus}{O}\ \overset{\oplus}{Mg}X \xrightarrow{H_2O} R-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-H \quad \text{первичный спирт}$$

$$RMgX \xrightarrow[\text{альдегид}]{R'\overset{O}{\overset{\|}{C}}H} R-\overset{\overset{\ominus}{O}\ \overset{\oplus}{Mg}X}{\underset{R'}{C}}-H \xrightarrow{H_2O} R'-\overset{OH}{\underset{R}{C}}-H \quad \text{вторичный спирт}$$

$$RMgX \xrightarrow[\text{кетон}]{R'\overset{O}{\overset{\|}{C}}R'} R-\overset{\overset{\ominus}{O}\ \overset{\oplus}{Mg}X}{\underset{R'}{C}}-R' \xrightarrow{H_2O} R-\overset{OH}{\underset{R'}{C}}-R' \quad \text{третичный спирт}$$

Те же самые реакции показаны ниже для конкретных реагентов.

$$CH_3MgI \xrightarrow[\text{формальдегид}]{H_2C=O} CH_3CH_2\overset{\ominus}{O}\,\overset{\oplus}{Mg}I \xrightarrow{H_2O} CH_3-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-H \quad \text{первичный спирт}$$

$$CH_3MgI \xrightarrow[\text{бензальдегид (альдегид)}]{C_6H_5\overset{O}{\overset{\|}{C}}H} C_6H_5-\underset{CH_3}{\overset{\overset{\ominus}{O}\,\overset{\oplus}{Mg}I}{C}}-H \xrightarrow{H_2O} C_6H_5-\underset{CH_3}{\overset{OH}{C}}-H \quad \text{вторичный спирт}$$

$$CH_3MgI \xrightarrow[\text{этилфенилкетон (кетон)}]{C_2H_5\overset{O}{\overset{\|}{C}}C_6H_5} C_2H_5-\underset{CH_3}{\overset{\overset{\ominus}{O}\,\overset{\oplus}{Mg}I}{C}}-C_6H_5 \xrightarrow{H_2O} C_2H_5-\underset{CH_3}{\overset{OH}{C}}-C_6H_5 \quad \text{третичный спирт}$$

Эти реакции, называемые *реакциями нуклеофильного присоединения* к карбонильной группе, имеют сходство с S_N 2-реакциями. Карбанион можно рассматривать как нуклеофил, атакующий p-орбиталь атома углерода. При этом электронная пара, участвовавшая в π-связи, смещается к атому кислорода, а σ-связь между атомом углерода и кислородным атомом сохраняется, т. е. происходит присоединение, а не замещение.

$$\overset{\ominus}{C}: + C{=}O \longrightarrow C-C-\overset{\ominus}{O}$$

В описанном нами случае к карбонильной группе присоединялся реактив Гриньяра. Однако для получения первичных, вторичных и третичных спиртов можно также использовать литийорганическое соединение.

Общая схема реакции:

$$\underset{\text{литийорганическое соединение}}{R-Li} + \;\rangle C{=}O \longrightarrow \underset{\text{алкоголят лития}}{R-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{\ominus}{O}\,\overset{\oplus}{Li}} \xrightarrow{H_2O} \underset{\text{спирт}}{R-\overset{|}{\underset{|}{C}}-OH} + LiOH$$

Пример:

$$\underset{н\text{-бутиллитий}}{CH_3CH_2CH_2CH_2Li} + \underset{\text{бензальдегид}}{C_6H_5-C\overset{O}{\underset{H}{\lessdot}}} \longrightarrow \xrightarrow{H_2O} \underset{\text{1-фенил-1-пентанол (вторичный спирт)}}{CH_3CH_2CH_2CH_2-\underset{H}{\overset{C_6H_5}{C}}-OH} \quad (74\%)$$

Подобные же реакции имеют место, когда реактив Гриньяра или литийорганическое соединение атакуют карбонильную группу, связанную с потенциальной уходящей группой (например, Cl, Br, OCH_3, $O-COCH_3$). В результате реакций такого типа образуются третичные спирты с хорошими выходами.

Общая схема реакции:

$$2RMgX + R'-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-L \rightsquigarrow R'-\underset{R}{\underset{|}{\overset{OH}{\overset{|}{C}}}}-R \qquad \text{L—уходящая группа}$$

Примеры:

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OC_2H_5 \xrightarrow[\text{эфир}]{2C_6H_5MgBr} \xrightarrow{H_3O^{\oplus}} C_6H_5-\underset{CH_3}{\underset{|}{\overset{OH}{\overset{|}{C}}}}-C_6H_5 \quad (82\%)$$

этилацетат — 1,1-дифенилэтанол

$$C_6H_{11}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OCH_3 \xrightarrow[\text{ТГФ}]{2CH_3Li} \xrightarrow{H_2O} C_6H_{11}-\underset{CH_3}{\underset{|}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}}-OH \quad (75\%)$$

метиловый эфир циклогексанкарбоновой кислоты — 2-циклогексил-2-пропанол

$$H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OC_2H_5 \xrightarrow[\text{эфир}]{2\textit{н}-C_4H_9MgBr} \xrightarrow{H_3O^{\oplus}} (CH_3CH_2CH_2CH_2)_2CHOH \quad (85\%)$$

этилформиат — 5-нонанол

На данном этапе мы рассмотрим еще взаимодействие реактива Гриньяра со сложным эфиром (L = OR). Начальной стадией этой реакции также является присоединение. Алкильный фрагмент реактива Гриньяра присоединяется к углеродному атому карбонильной группы:

$$\overset{\ominus}{R}{:}\ {}^{\oplus}MgX + R'-\overset{:\ddot{O}}{\overset{\|}{C}}-\ddot{O}R'' \rightarrow R'-\underset{R}{\underset{|}{\overset{:\ddot{O}:^{\ominus}\ \overset{\oplus}{M}gX}{\overset{|}{C}}}}-\ddot{O}R''$$

присоединение реактива Гриньяра к сложному эфиру

Как только образовался аддукт, электронная пара атома кислорода атакует карбонильный углерод и вытесняет уходящую группу аналогично E1cb-реакции (разд. 6.5).

Конечным результатом реакций присоединения — отщепления является замещение уходящей группы нуклеофильной частицей.

$$R'-\underset{R}{\underset{|}{\overset{:\ddot{O}:^{\ominus}}{\overset{|}{C}}}}-\underbrace{\ddot{O}R''}_{\text{уходящая группа}} \rightarrow \underset{\text{кетон}}{R'-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R} + \overset{\ominus}{O}R''$$

Образующийся при этом кетон более реакционноспособен по отношению к реактиву Гриньяра, чем исходный сложный эфир. Кетон немедленно реагирует, образуя алкоголят третичного спирта. Последующее присоединение воды приводит к спирту:

$$R'-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R + RMgX \rightarrow R'-\underset{R}{\underset{|}{\overset{O^{\ominus}\ \overset{\oplus}{M}gX}{\overset{|}{C}}}}-R \xrightarrow{H_2O} R'-\underset{R}{\underset{|}{\overset{OH}{\overset{|}{C}}}}-R$$

Представленные реакции являются очень удобным способом получения третичных спиртов ввиду доступности исходных соединений типа R — C(O)L

и, в частности, сложных эфиров (т. 2, гл. 19). Например, трифенилкарбинол легко получается по следующей схеме с выходом более 90%:

$$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OCH_2CH_3 + 2\,C_6H_5-MgBr \xrightarrow{ТГФ} \xrightarrow{H_2O} (C_6H_5-)_3COH$$

этилбензоат (сложный эфир) — фенилмагнийбромид (реактив Гриньяра) — трифенилкарбинол (третичный спирт)

При обсуждении алкенов (гл. 8) мы отмечали, что этиленоксид вследствие напряжения цикла легко раскрывается при нуклеофильной атаке воды. Подобным же образом кольцо этиленоксида раскрывается при действии реактивов Гриньяра, образуя первичные спирты, цепь которых соответственно на два атома углерода длиннее, чем алкильный фрагмент реактива Гриньяра.

Общая схема реакции:

$$RMgX + H_2C\underset{O}{\diagdown\diagup}CH_2 \xrightarrow[\text{эфир}]{S_N2} RCH_2CH_2\overset{\ominus}{O}\ \overset{\oplus}{M}gX \xrightarrow{H_2O} RCH_2CH_2OH$$

Примеры;

$$CH_3MgI + H_2C\underset{O}{\diagdown\diagup}CH_2 \longrightarrow \xrightarrow{H_2O} CH_3CH_2CH_2OH \quad (60\%)$$

$$C_6H_5Li + H_2C\underset{O}{\diagdown\diagup}CH-C_6H_5 \longrightarrow \xrightarrow{H_2O} C_6H_5CH(OH)CH_2C_6H_5 \quad (70\%)$$

---

5. Ниже даны продукты взаимодействия реактивов Гриньяра с неизвестными исходными соединениями. Определите эти исходные вещества. (Конечная обработка проводится водой или разбавленной кислотой.)

а) А + $CH_3MgCl \rightarrow CH_3CD_2OH$
б) Б + $CH_3CH_2MgBr \rightarrow CH_3CH_2C(CH_3)_2COH$
в) В + $CH_3CH_2MgBr \rightarrow (CH_3CH_2)_2C(CH_3)OH$
г) Г + $CH_3CH_2MgBr \rightarrow (CH_3CH_2)_3COH$
д) Д + $CH_3CH_2MgI \rightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2OH$
е) Е + $CH_3CH_2MgI \rightarrow CH_3CH_2CH(CH_3)OH$

6. Триметиленоксид (называемый оксетаном) раскрывается при S_N2-реакции, образуя спирт, цепь которого на три атома углерода длиннее, чем цепь исходного реактива Гриньяра. Эта реакция обычно протекает медленнее, чем реакция этиленоксида с реактивом Гриньяра. В чем причина этих различий?

$$\begin{matrix} CH_2-O \\ | \quad\ \ | \\ CH_2-CH_2 \end{matrix} + RMgX \xrightarrow[ТГФ]{S_N2} RCH_2CH_2CH_2O^{\ominus}\ \overset{\oplus}{M}gX \xrightarrow{H_2O} RCH_2CH_2CH_2OH$$

триметиленоксид

СИНТЕЗ ПОСРЕДСТВОМ МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ — ПЛАНИРОВАНИЕ И ОГРАНИЧЕНИЯ. При планировании синтеза спирта с помощью реактивов Гриньяра важно, чтобы реактив Гриньяра был устойчив, а соединение, с которым он будет реагировать, содержало бы только одну функциональную группу, способную легко реагировать с металлом. Рассмотрим теперь ограничения этого синтеза.

Поскольку реактив Гриньяра — сильное основание, он может реагировать даже с умеренными донорами протонов, превращая связь C — Mg в C—H-связь. *Изображенный ниже синтез 1,4-бутандиола неосуществим, по-*

тому что получаемый реактив Гриньяра будет реагировать сам с собой скорее, чем с этиленоксидом.

Неудачно спланированный синтез:

$$BrCH_2CH_2OH + Mg \xrightarrow{\text{эфир}} BrMgCH_2CH_2OH$$

$$BrMgCH_2CH_2OH + \underset{\diagdown O \diagup}{CH_2{-}CH_2} \xrightarrow{\text{эфир}} \xrightarrow{H_2O} HOCH_2CH_2CH_2CH_2OH + MgBrOH$$

Вот что происходит в действительности:

$$BrMgCH_2CH_2OH \longrightarrow HCH_2CH_2\overset{\ominus}{O}\ \overset{\oplus}{Mg}Br$$

Следовательно, реактив Гриньяра не должен содержать таких функциональных групп, которые обычно сами реагируют с реактивом Гриньяра, а именно: —OH, —SH, —NH_2, —CHO, —CO_2H, —C(O)OR, —CN, —C≡C—H, —NO_2 и —C(O)X (X = Cl, Br, F).

Несмотря на то что иодиды образуют реактивы Гриньяра быстрее, чем бромиды, а бромиды быстрее, чем хлориды, разница в реакционной способности алкилгалогенидов не столь велика, чтобы это позволило проводить селективно реакции по одному галогену по сравнению с другим.

$$Br{-}C_6H_4{-}CH_2CH(Cl)CH_3 \xrightarrow[\text{эфир}]{Mg} BrMg{-}C_6H_4{-}CH_2CH(Cl)CH_3 + Br{-}C_6H_4{-}CH_2CH(MgCl)CH_3$$

Эта разница в реакционной способности галогенов сказывается только в ряду галогенбензолов: бромбензол быстро образует реактив Гриньяра в эфире, в то время как хлорбензол значительно инертнее.

$$C_6H_5Br\ (\text{бромбензол}) + Mg \xrightarrow[\text{быстро}]{\text{ТГФ}} C_6H_5MgBr$$

$$C_6H_5Cl\ (\text{хлорбензол}) + Mg \xrightarrow[\text{медленно}]{\text{ТГФ}} C_6H_5MgCl$$

$$C_6H_5MgBr\ (C_6H_5MgCl) \xrightarrow{CH_2O} \xrightarrow{H_3O^{\oplus}} C_6H_5CH_2OH\ (\text{бензиловый спирт})$$

При обсуждении ограничений синтеза Гриньяра мы лишь вскользь упомянули об ограничениях применения того или иного субстрата для атаки реактивом Гриньяра. Если мы, например, хотим получить вторичный спирт взаимодействием альдегида с реактивом Гриньяра, этот альдегид не должен содержать какие-либо другие группы, способные реагировать с реактивом Гриньяра. Это ограничение может быть двух видов, в зависимости от характера реакций, возможных между этими «другими» группами и реактивом Гриньяра.

Некоторые функциональные группы разрушают реактив Гриньяра, но сами при этом не изменяются. Эти трудности можно преодолеть просто применением «избытка» реактива Гриньяра. Другой тип функциональных групп, препятствующих синтезу Гриньяра, также разлагает реактив Гриньяра, но при этом изменяются и сами группы. Применение «избытка» реактива Гриньяра в данном случае не решает вопроса.

Первый вид затруднений можно показать на примере реакции 4-оксибутаналя ($HOCH_2CH_2CH_2CHO$) с метилмагнийхлоридом. Наша цель — синтезировать 1,4-пентандиол $HOCH_2CH_2CH_2CH(OH)CH_3$

$$HOCH_2CH_2CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}H \xrightarrow[\text{б) } H_2O]{\text{а) } CH_3MgCl} HOCH_2CH_2CH_2-\overset{OH}{\overset{|}{\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}}}-H$$ что бы мы *хотели* получить

На самом же деле одна молекула реактива Гриньяра будет реагировать с гидроксильной группой 4-оксибутаналя:

$$CH_3MgX + HO(CH_2)_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}H \longrightarrow X\overset{\oplus}{Mg}\overset{\ominus}{O}(CH_2)_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}H + CH_4\uparrow$$

Из уравнений, приведенных ниже, следует, что для получения конечного диалкоксипроизводного затрачиваются *два* моля реактива Гриньяра. При гидролизе образующегося диалкоксипроизводного получается 1,4-пентандиол, т. е. регенерируется и та оксигруппа исходного 4-оксибутаналя, на которую первоначально израсходовался один моль реактива Гриньяра.

$$\underset{\text{4-оксибутаналь}}{HOCH_2CH_2CH_2CHO} + CH_3MgCl \xrightarrow{\text{эфир}} CH_4\uparrow + Cl\overset{\oplus}{Mg}\ \overset{\ominus}{O}CH_2CH_2CH_2CHO$$

$$Cl\overset{\oplus}{Mg}\ \overset{\ominus}{O}CH_2CH_2CH_2CHO + CH_3MgCl \xrightarrow{\text{эфир}}$$

$$\longrightarrow Cl\overset{\oplus}{Mg}\overset{\ominus}{O}CH_2CH_2CH_2-\overset{\overset{\ominus}{O}\ \overset{\oplus}{Mg}Cl}{\overset{|}{\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}}}-H \xrightarrow{H_2O} \underset{\text{1,4-пентандиол}}{HOCH_2CH_2CH_2CH(OH)CH_3}$$

Для иллюстрации затруднений, встречающихся при наличии нескольких функциональных групп, рассмотрим взаимодействие 4-карбометоксибутаналя [$CH_3OC(O)CH_2CH_2CH_2CHO$] с тем же самым реактивом Гриньяра.

Ниже реакция показана в том виде, как нам хотелось бы ее провести:

$$\underset{\text{4-карбометоксибутаналь}}{CH_3O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-(CH_2)_3-C\overset{\nearrow O}{\underset{\searrow H}{}}} + CH_3MgCl \xrightarrow{\text{эфир}} \xrightarrow{H_2O}$$

$$\longrightarrow \underset{\text{желаемый продукт}}{CH_3O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-(CH_2)_3-\overset{OH}{\overset{|}{\underset{H}{\underset{|}{C}}}}-CH_3}$$ что бы мы *хотели* получить

Однако в данном случае с реактивом Гриньяра могут взаимодействовать две функциональные группы ($CH_3O\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$ и $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$). Поэтому результатом

реакции будет смесь двух продуктов.

$$CH_3O-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-(CH_2)_3-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}}} \xrightarrow[\text{эфир}]{CH_3MgCl}$$

реакция по группе —CHO

$$\longrightarrow CH_3O-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-(CH_2)_3-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{\overset{\overset{\ominus\ \oplus}{O\ MgCl}}{\overset{|}{C}}}}-CH_3$$

желаемый алкоголят

реакция по группе —CO_2CH_3

$$\longrightarrow CH_3-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-(CH_2)_3-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-H$$

нежелаемый побочный продукт

К сожалению, в данном случае избыток реактива Гриньяра также не способствует желательному направлению реакции, напротив, выход желаемого алкоголята понижается. Сложноэфирная группа образовавшегося алкоголята может снова реагировать с реактивом Гриньяра. Более того, побочный продукт, написанный выше, также имеет две карбонильные группы, способные реагировать с избытком реактива Гриньяра. Эти нежелательные побочные процессы представлены ниже:

$$CH_3O-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-(CH_2)_3-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{\overset{\overset{\ominus\ \oplus}{O\ MgCl}}{\overset{|}{C}}}}-CH_3 \xrightarrow{CH_3MgCl}$$

желаемый алкоголят

$$\longrightarrow CH_3-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-(CH_2)_3-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{\overset{\overset{\ominus\ \oplus}{O\ MgCl}}{\overset{|}{C}}}}-CH_3 \xrightarrow{CH_3MgCl} CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{\overset{\ominus\ \oplus}{O\ MgCl}}{\overset{|}{C}}}}-(CH_2)_3-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{\overset{\overset{\ominus\ \oplus}{O\ MgCl}}{\overset{|}{C}}}}-CH_3$$

$$CH_3-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-(CH_2)_3-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-H \xrightarrow{CH_3MgCl}$$

нежелаемый побочный продукт

атака по $CH_3-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-$

$$\longrightarrow CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{\overset{\ominus\ \oplus}{O\ MgCl}}{\overset{|}{C}}}}-(CH_2)_3-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-H$$

атака по $-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{matrix}$

$$\longrightarrow CH_3-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-(CH_2)_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{\overset{\ominus\ \oplus}{O\ MgCl}}{\overset{|}{C}}}}-H$$

Гидролиз этой реакционной смеси приводит к смеси спиртов, из которых только один (получаемый при гидролизе желаемого алкоголята) является целевым продуктом. Совершенно ясно, что в таком случае лучше искать другой путь получения $CH_3O-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-(CH_2)_3-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{C}}}}-CH_3$!

Но как же мы должны ***планировать*** *синтез спирта с помощью реактива Гриньяра*? Планировать синтез Гриньяра мы должны, исходя из структуры спирта, который необходимо получить. Нетрудно убедиться, что несколько разных путей могут привести к одному и тому же продукту. Например,

2-фенил-2-бутанол можно получить одним из трех приведенных ниже способов; выбор метода определяется доступностью исходных веществ.

$$\underset{\text{ацетофенон}}{CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}C_6H_5} + CH_3CH_2MgCl \xrightarrow{\text{эфир}} \xrightarrow{H_3O^{\oplus}} H_3C-\overset{\overset{OH}{|}}{\underset{\underset{C_2H_5}{|}}{C}}-C_6H_5$$

2-фенил-2-бутанол

$$\underset{\text{пропиофенон}}{CH_3CH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}C_6H_5} + CH_3MgCl \xrightarrow{\text{эфир}} \xrightarrow{H_3O^{\oplus}} H_3C-\overset{\overset{OH}{|}}{\underset{\underset{C_2H_5}{|}}{C}}-C_6H_5$$

$$\underset{\text{2-бутанон}}{CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_2CH_3} + C_6H_5MgCl \xrightarrow{\text{ТГФ}} \xrightarrow{H_3O^{\oplus}} H_3C-\overset{\overset{OH}{|}}{\underset{\underset{C_2H_5}{|}}{C}}-C_6H_5$$

Подводя итоги, можно сказать, что для планирования синтеза какого-либо спирта с помощью реактива Гриньяра следует мысленно удалить один из заместителей у карбинольного атома углерода, представив этот заместитель составной частью реактива Гриньяра; при этом нужно решить, из какого карбонильного соединения можно получить остальную часть молекулы спирта. Ниже даны примеры планирования синтезов Гриньяра. На примере 1-метилциклогексанола представлен наиболее общий путь синтеза спиртов, содержащих карбинольный углерод в цикле.

А. $C_6H_5-\overset{\overset{OH}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-CH_3$ был получен из $C_6H_5-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$ и CH_3MgCl или из $CH_3\underset{\underset{O}{\|}}{C}CH_3$ и C_6H_5MgCl

Б. $H-\overset{\overset{OH}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C}}-CH_3$ был получен из $H-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H$ и CH_3MgCl

В. $HOCH_2(CH_2)_3CH_2OH$ был получен из 2 молей $H-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H$ и $ClMg(CH_2)_3MgCl$

Г. 1-метилциклогексанол (циклогексан-$\overset{\overset{OH}{|}}{C}-CH_3$) был получен из циклогексанона ($C=O$) и CH_3MgCl

---

7. Предложите синтезы Гриньяра для получения следующих спиртов:

а) $CH_3-\overset{\overset{OH}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-CH_2CH_3$

б) $\begin{array}{ll} CH_2-CH_2 & \\ | \quad\quad\; | & \\ CH_2-CH-CH_2OH & \end{array}$

в) $\begin{array}{l} CH_2-CH_2 \\ | \quad\quad | \\ CH_2-C(OH)CH_3 \end{array}$

г) $H_3C-C_6H_4-C(OH)(D)-CH_3$

д) $HOCH_2-C_6H_{10}-CH_2OH$

(*цис и транс*)

е) $(CH_3)_3CCH(OH)CH(CH_3)_2$

ВОССТАНОВЛЕНИЕ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ. Карбонильная группа, будучи полярной группой, может быть атакована различными анионами, в частности гидрид-ионом $H:^{\ominus}$. Однако простой гидрид металла, например гидрид натрия NaH, не восстанавливает кетоны и альдегиды.

$$Na^{\oplus}\ H:^{\ominus} \quad >C=\ddot{O}: \not\rightarrow H-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\ddot{O}:^{\ominus}Na^{\oplus} \quad \text{реакция не идет}$$

Для успешной атаки карбонильной группы гидридом необходима еще координация карбонильного атома кислорода с кислотой Льюиса. Связывание карбонильного кислорода с кислотой Льюиса увеличивает положительный заряд на карбонильном атоме углерода, тем самым усиливая его способность присоединять гидрид-ион; фактически здесь имеет место электрофильный катализ.

$$>C=\ddot{O} + AlCl_3 \rightarrow >C=\ddot{O}^{\oplus}-\overset{\ominus}{A}lCl_3 \leftrightarrow {}^{\oplus}\!>C-\ddot{O}-\overset{\ominus}{A}lCl_3$$

$$\overset{\ominus}{H}: \; >C=\ddot{O}^{\oplus}-\overset{\ominus}{A}lCl_3 \rightarrow H-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\ddot{O}-\overset{\ominus}{A}lCl_3 \xrightarrow{H_2O} H-\overset{|}{\underset{|}{C}}-OH + \overset{\ominus}{A}lCl_3OH$$

Значительно удобнее для восстановления альдегидов и кетонов применять не смесь простого гидрида с кислотой Льюиса (например, $AlCl_3$), а *комплексные гидриды металлов* — борогидрид натрия $NaBH_4$ или алюмогидрид лития $LiAlH_4$. Анион такого комплекса координируется с карбонильной группой, усиливая ее способность присоединять гидрид-ион.

Борогидрид натрия имеет меньшую основность, чем алюмогидрид лития. Преимущество борогидрида натрия состоит еще в том, что его можно применять в водном или спиртовом растворе, при этом он лишь незначительно разлагается. Алюмогидрид лития является более активным восстанавливающим агентом и мгновенно реагирует с водой и спиртом, поэтому его используют в таких растворителях, как тетрагидрофуран и диэтиловый эфир.

$$Na^{\oplus}BH_4^{\ominus} + 4CH_3OH \xrightarrow{\text{медленно при } 25^\circ C} Na^{\oplus}B(OCH_3)_4^{\ominus} + 4H_2\uparrow$$

$$Li^{\oplus}AlH_4^{\ominus} + 4CH_3OH \xrightarrow{\text{очень быстро при } 25^\circ C} Li^{\oplus}Al(OCH_3)_4^{\ominus} + 4H_2\uparrow$$

Ниже приведены примеры, из которых видно, что восстановление комплексными гидридами металлов проходит с высокими выходами и восстановление карбонильной группы протекает селективно, не затрагивая двойную связь, если таковая имеется в соединении. В процессе восстановления гидрид-

ион, предоставляемый гидридом металла, связывается с карбинольным атомом углерода. При последующем гидролизе протон (из воды) связывается с кислородом, образуя гидроксильную группу.

Общая схема реакции:

$$R-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-H(R)\ \xrightarrow[\text{эфир}]{LiAlH_4}\ \xrightarrow{H_2O}\ R-\underset{\underset{\large H}{|}}{\overset{\overset{\large OH}{|}}{C}}-H(R)$$

$$R-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-H(R)\ \xrightarrow[\text{вода}]{NaBH_4}\ R-\underset{\underset{\large H}{|}}{\overset{\overset{\large OH}{|}}{C}}-H(R)$$

Примеры:

$$CH_3(CH_2)_5CHO\ \xrightarrow[\text{эфир}]{LiAlH_4}\ \xrightarrow{H_2O}\ CH_3(CH_2)_5CH_2OH\qquad (86\%)$$

$$CH_3\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}CH_2CH_3\ \xrightarrow[\text{эфир}]{LiAlH_4}\ \xrightarrow{H_2O}\ CH_3CHOHCH_2CH_3\qquad (80\%)$$

$$CH_3CH{=}CHCHO\ \xrightarrow[\text{эфир}]{LiAlH_4}\ \xrightarrow{H_2O}\ CH_3CH{=}CHCH_2OH\qquad (70\%)$$

HOCH$_2$, O, O, CH$_3$, OH, O, CH$_3$, O, O $\xrightarrow[CH_3OH/H_2O]{NaBH_4}$ HOCH$_2$, O, C, O, H, OH, CH$_3$, OH, CH$_3$, O, O (85%)

Восстановление 2-бутеналя $CH_3CH{=}CHCHO$ алюмогидридом лития нужно проводить при низких температурах, чтобы избежать восстановления двойной связи, в противном случае образуется 1-бутанол. Такое поведение характерно для двойных связей, сопряженных с карбонильными группами, т. е. для α,β-ненасыщенных альдегидов.

$$\gt C{=}C\lt^{CHO}\ \xrightarrow[70^\circ C]{LiAlH_4}\ \xrightarrow{H_2O}\ \gt\overset{\overset{\large H}{|}}{C}-\overset{\overset{\large H}{|}}{C}\lt^{CH_2OH}$$

α,β-ненасыщенный альдегид — насыщенный спирт

На данном этапе изучения органической химии вам для синтеза спиртов «с помощью карандаша и бумаги» можно обойтись и без борогидрида натрия. Однако следует помнить, что борогидрид натрия используется в основном для восстановления альдегидов и кетонов; алюмогидрид лития, напротив, способен восстанавливать и многие другие функциональные группы, поэтому использование его для восстановления простых альдегидов и кетонов — это своего рода «химическая расточительность».

Дибораны восстанавливают альдегиды и кетоны до соответствующих спиртов. Этот способ очень удобен при небольших количествах исходных веществ, единственным побочным продуктом является борная кислота, легко удаляемая обработкой щелочью. Обратите внимание на то, что одна

молекула BH_3 восстанавливает три карбонильные группы.

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R+BH_3 \rightarrow \left[R-\underset{\oplus}{\overset{R}{\overset{|}{C}}}-O-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{H}{\overset{|}{B}}}{}^{\ominus}-H\right] \rightarrow \left[R-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{R}{\overset{|}{C}}}-O-B\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right] \xrightarrow{R_2CO}$$

$$\rightarrow \left[\left(R-\underset{\underset{R}{|}}{\overset{H}{\overset{|}{C}}}-O-\right)_2 BH\right] \xrightarrow{H_2O} R-\underset{\underset{R}{|}}{\overset{OH}{\overset{|}{C}}}-H$$

В табл. 10-3 приведены суммарные данные по восстановлению различных функциональных групп алюмогидридом лития, борогидридом натрия и дибораном.

Таблица 10-3

Восстановление различных функциональных групп с помощью алюмогидрида лития, борогидрида натрия и диборана

Восстановитель	Функциональная группа	Продукт восстановления
$LiAlH_4$	$-CO_2H$	$-CH_2OH$
$LiAlH_4$	$-C(O)H$ $(-C(O)R)$	$-CH_2OH$ $(-CHROH)$
$LiAlH_4$	$-CO_2R$	$-CH_2OH+ROH$
$LiAlH_4$	$-CONHR$	$-CH_2NHR$
$LiAlH_4$	$-CONR_2$	$-CH_2NR_2$
$LiAlH_4$	$-CN$	$-CH_2NH_2$
$LiAlH_4$	алкил$-NO_2$	алкил$-NH_2$
$LiAlH_4$	$-CH_2OS(O)_2C_6H_5$	$-CH_3$
$LiAlH_4$	$-CH-CR_2$ (эпоксид, O)	$-CH_2-CR_2OH$
$NaBH_4$	$-C(O)H$ $(-C(O)R)$	$-CH_2OH$ $(-CHROH)$
B_2H_6	$-CO_2H$	$-CH_2OH$
B_2H_6	$-CO_2R$	$-CH_2OH+ROH$
B_2H_6 (кислотный гидролиз)	$-CH=CH-$	$-CH_2CH_2-$
B_2H_6 (кислотный гидролиз)	$-C\equiv C-$	$-CH=CH-$
B_2H_6	$-CH-CR_2$ (эпоксид, O)	$-CH(OH)-CHR_2$
B_2H_6	$-C(O)H$ $(-C(O)R)$	$-CH_2OH$ $(-CHROH)$

8. Предскажите продукты реакций следующих соединений с избытком водного раствора борогидрида натрия. Укажите, какие реакции не идут.

а) $CH_3CH_2O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$

б) $CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_3$

в) циклогексан с заместителями $-C(O)CH_3$ и OCH_3 (в положении 1,4)

г) $CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-(CH_2)_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$

е) $CH_3O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2CH_3$

д) циклогексанон

9. Повторите задачу 8, представив себе, что восстановление проводится бородейтеридом натрия ($NaBD_4$), а гидролиз — с помощью D_2O.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ КАРБОНИЛЬНОЙ ГРУППЫ. Альдегиды и кетоны легко восстанавливаются водородом в присутствии катализатора (например, Pt) в соответствующие первичные и вторичные спирты. Условия восстановления аналогичны восстановлению углерод-углеродных двойных связей, поэтому следует проявлять осторожность в случаях, когда требуется восстановить карбонильную группу, не затрагивая двойную связь или наоборот. Здесь снова имеет место *цис*-присоединение.

$RC{\equiv}CR > RCHO > RCH{=}CHR > R_2C{=}O$ **легкость каталитического гидрирования**

$$\text{циклогексанон} \xrightarrow[25^\circ C,\ C_2H_5OH]{H_2(3\ атм),\ Pt} \text{циклогексанол (H, OH)} \quad (98\%)$$

Борогидрид натрия очень удобно применять для восстановления карбонильной группы соединений, содержащих также кратные углерод-углеродные связи. Последние не восстанавливаются борогидридом натрия.

$$CH_2{=}CH-CH_2CH_2CHO \xrightarrow[H_2O]{NaBH_4} CH_2{=}CH-CH_2CH_2CH_2OH \quad (85\%)$$

4-пентен-1-ол

ОКСИМЕРКУРИРОВАНИЕ. При взаимодействии алкенов с ацетатом ртути образуются ртутьорганические соединения. Связь C—Hg этих соединений может быть расщеплена действием борогидрида натрия с образованием ртути и связи C—H. Эта реакция называется реакцией *оксимеркурирования*; в результате алкены превращаются с высокими выходами (~80%) в спирты. Этот процесс, состоящий из двух стадий — оксимеркурирования и демеркурирования,— в конечном итоге представляет собой гидратацию алкена по правилу Марковникова с минимумом побочных продуктов.

Общая схема реакции ($Ac = COCH_3$):

$$>C{=}C< + Hg(OAc)_2 + H_2O \longrightarrow HO-\underset{|}{\overset{|}{C}}-\underset{|}{\overset{|}{C}}-HgOAc + HOAc \quad \textbf{оксимеркурирование}$$

алкен, ацетат ртути

$$\xrightarrow[H_2O]{NaBH_4} HO-\underset{|}{\overset{|}{C}}-\underset{|}{\overset{|}{C}}-H + Hg \quad \textbf{демеркурирование}$$

спирт

Примеры:

$$CH_3CH_2CH{=}CH_2 + Hg(OAc)_2 \xrightarrow{H_2O}$$

$$\longrightarrow CH_3CH_2\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-\underset{HgOAc}{\underset{|}{CH_2}} \xrightarrow[H_2O]{NaBH_4} CH_3CH_2\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3 \quad (90\%)$$

$$CH_3-C(CH_3)_2-CH{=}CH_2 \xrightarrow[\text{б) } NaBH_4]{\text{а) } Hg(OAc)_2/H_2O} CH_3-C(CH_3)_2-CH(OH)-CH_3 \quad (94\%)$$

3,3-диметил-1-бутен → 3,3-диметил-2-бутанол

$$\text{норборнен} + Hg(OAc)_2 + H_2O \rightarrow \xrightarrow[H_2O]{NaBH_4} \text{экзо-норборнеол}$$

---

10. Алкены могут быть превращены в спирты путем гидроборирования с последующим окислением, а также путем оксимеркурирования — демеркурирования. Сравните поведение алкенов в обоих процессах.

а) $CH_3CH{=}CH_2$

б) *цис*-$CH_3CH{=}CHCH_3$

в) *транс*-$CH_3CH{=}CHCH_3$

г) циклогексен

д) 1-метилциклогексен

Можно представить себе, что оксимеркурирование начинается с атаки алкена ацетатом ртути и образования циклического интермедиата

$$>C{=}C< + Hg(OAc)_2 \xrightarrow{-OAc^{\ominus}} >C-C< \text{(цикл с } Hg^{\oplus}-OAc)$$

На второй стадии к этому циклическому иону присоединяется вода: при этом атака на углеродный атом связи C—Hg и раскрытие цикла происходят по механизму S_N2. Именно эта атака со стороны, противоположной связи C—Hg, и приводит *в конечном итоге к транс-присоединению* HO *и* HgOAc *по двойной связи алкена.*

$$H_2O + >C-C< (Hg^{\oplus}OAc) \longrightarrow H_2O^{\oplus}-C-C-HgOAc \xrightarrow{-H^{\oplus}} HO-C-C-HgOAc$$

Циклический ион можно представить в виде резонансного гибрида трех структур, изображенных ниже:

$$>C-C<(Hg^{\oplus}OAc) \longleftrightarrow >C^{\oplus}-C<(HgOAc) \longleftrightarrow >C-C^{\oplus}<(HgOAc)$$

В случае несимметричного алкена вклады резонансных структур будут неравнозначны. В примере, данном ниже, структура В, представляющая

менее устойчивый первичный карбокатион, менее существенна, чем структура Б, содержащая вторичный карбокатион. Вклад структуры В, следовательно, меньше, чем вклад структуры Б. В результате этого гибридная структура содержит больший положительный заряд на атоме С2, чем на атоме С1.

А　　Б　　В

Такой несимметричный циклический ион атакуется нуклеофилом (в данном случае — водой) по атому углерода, несущему больший положительный заряд. Таким углеродным атомом в данном случае является наиболее замещенный (С2) атом, и мы имеем здесь пример S_N2-атаки, при которой нуклеофил связывается с наиболее замещенным атомом углерода.

путь *а* осуществляется

путь *б* не осуществляется

Механизм процесса демеркурирования с помощью борогидрида натрия не совсем ясен. Однако известно, что он не обязательно стереоспецифичен. Таким образом, процесс оксимеркурирования с последующим демеркурированием *в целом* тоже не стереоспецифичен. Иначе говоря, мы не всегда наблюдаем *транс*-присоединение воды по двойной связи при этом способе гидратации.

Основное преимущество рассматриваемого способа гидратации алкенов — отсутствие побочных реакций, связанных с перегруппировками. Причина этого теперь уже понятна: процесс протекает не через свободный карбокатион, характерный для перегруппировок, а через циклический ртутьсодержащий ион.

---

11. Процесс оксимеркурирования — демеркурирования, описанный выше, относится к специфическому типу реакций **сольвомеркурирования**. В этих реакциях алкен реагирует с солью ртути, а промежуточный катион сольватируется молекулой растворителя, каков бы ни был последний. Решающей характеристикой растворителя является его способность служить нуклеофилом. В процессе *окси*-меркурирования таким растворителем является вода. Используя эти сведения, предскажите продукты следующих реакций:

а) $(H_3C)_2C{=}CH_2 \xrightarrow[CH_3OH]{Hg(OAc)_2} \xrightarrow{NaBH_4}$ А

б) $(H_3C)(CH_3CH_2)C = CH_2 \xrightarrow[C_2H_5OH]{Hg(OAc)_2} \xrightarrow{NaBH_4}$ Б

в) $$\underset{H}{\overset{H_3C}{}}\!\!>C=C<\!\!\underset{CH_3}{\overset{H}{}} \xrightarrow[C_2H_5OH]{Hg(OAc)_2} \xrightarrow{NaBH_4} В$$

ПРОМЫШЛЕННЫЙ СИНТЕЗ СПИРТОВ. Рассмотренные нами лабораторные способы синтеза спиртов интересно сравнить с приведенными ниже экономически выгодными промышленными синтезами.

Метанол называют иногда *древесным спиртом*, так как примерно до 1925 г. его получали *сухой перегонкой* древесины. (Сухая перегонка древесины состоит в нагревании ее до высоких температур без доступа воздуха.) В настоящее время метанол получают в широких масштабах каталитическим гидрированием монооксида углерода.

$$2H_2 + CO \xrightarrow[400°C,\ катализатор]{250-450\ атм} CH_3OH$$

Этанол получают путем ферментативного гидролиза углеводов: этот способ, несомненно, наиболее старый крупномасштабный органический синтез, известный человечеству с древнейших времен. Для получения этилового спирта человек издавна использовал различные фрукты: виноград, инжир, финики.

Промышленный этиловый спирт представляет собой азеотропную смесь (т. е. смесь, которую невозможно разделить дальнейшей перегонкой на отдельные фракции), состоящую из 95,57% этанола и 4,43% воды. Так как температура кипения этой смеси (78,2° С) ниже, чем у так называемого *абсолютного спирта* (78,3° С), невозможно получить 100%-ный этанол простой перегонкой смеси, добавляя к ней воду или этанол: получается только 95,57%-ный этанол. Почти весь этиловый спирт, за редким исключением, используется в виде 95,57%-ного. Для получения абсолютного спирта последний обрабатывают негашеной известью (CaO), или используют другие способы абсолютирования.

$$CH_3CH_2OH + HOH + CaO \rightarrow CH_3CH_2OH + Ca(OH)_2$$

Спирт, используемый в производстве, должен быть непригодным для питья (*денатурированный спирт*), для этого к нему добавляют специальные вещества — *денатуранты*, которые придают ему неприятный вкус или даже делают его ядовитым (например, добавки метанола).

Большие потребности в этаноле побудили поиски других, более дешевых способов его получения. В настоящее время значительные количества этилового спирта получают гидратацией этилена:

$$CH_2{=}CH_2 \xrightarrow[60-70\ атм]{H_3O^{\oplus},\ 300°C} CH_3CH_2OH$$

Изопропанол получают аналогичной гидратацией пропена:

$$CH_2{=}CHCH_3 \xrightarrow[60-70\ атм]{H_3O^{\oplus},\ 300°C} CH_3CH(OH)CH_3$$

н-Бутанол получают в смеси с ацетоном при ферментативном гидролизе углеводов с помощью бактерий *Clostridium acetobutylicum* по способу, разработанному Х. Вейцманом.

10.5. СПИРТЫ КАК КИСЛОТЫ

Из табл. 9-1 мы видим, что K_a этанола (CH_3CH_2OH) в 10^{10} раз выше, чем K_a ацетилена. Спирты несколько более слабые кислоты, чем вода.

Поскольку спирты содержат атом водорода, связанный с электроотрицательным элементом — кислородом, они могут протонировать даже основания умеренной силы. При этом спирт как кислота теряет протон, а образующийся *алкоксид-ион* достаточно устойчив и легко образует алкоголяты металлов. В настоящее время алкоголяты металлов — этилат натрия, метилат натрия и *трет*-бутилат калия — широко используются как реагенты для различных синтезов и даже производятся в промышленных масштабах. Первые три получают в лабораторных условиях «растворением» соответствующего металла в спирте.

Общая схема реакции:

$$2R-O-H+2M \rightarrow 2\overset{\oplus}{M}\overset{\ominus}{O}R+H_2$$

Примеры:

$$2CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-OH+2K \rightarrow 2\overset{\oplus}{K}\ \overset{\ominus}{O}-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-CH_3+H_2$$

трет-бутилат калия

$$2CH_3CH_2OH+2Na \rightarrow 2Na^{\oplus}\ CH_3CH_2O^{\ominus}+H_2$$

этилат натрия

Во многих синтезах используются спиртовые растворы алкоголятов, полученные простым «растворением» металла в *избытке* спирта, вот почему чаще встречается «этилат натрия в этаноле» и весьма редко «этилат натрия в метаноле».

(По какой другой причине не используется «этилат натрия в метаноле»?)

Мы никогда не встретим применения метилата натрия или любого другого алкоголята в воде, так как вода по отношению к спирту является до-

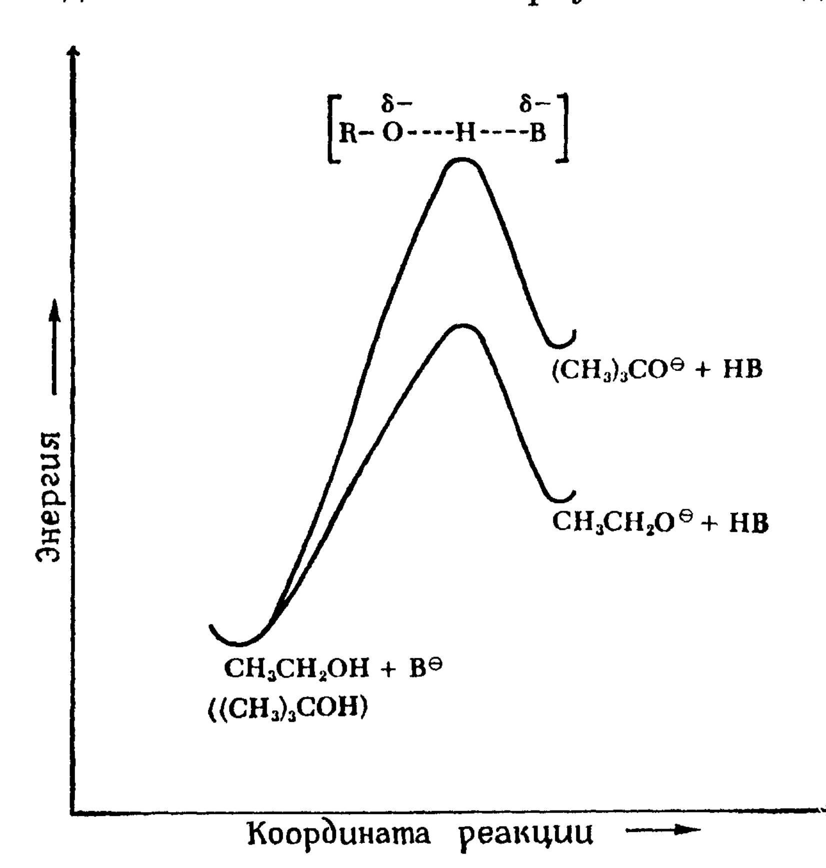


Рис. 10-1. Влияние степени алкилирования спирта на его кислотность. Результаты относятся только к реакциям в растворе.

вольно сильной кислотой и почти полностью превращает алкоголят в соответствующий спирт; фактически эти растворы представляют собой раствор гидроксида натрия в смеси спирт — вода.

$$M^{\oplus}OR^{\ominus}+H_2O \rightleftarrows M^{\oplus}OH^{\ominus}+ROH$$

алкоголят спирт

Как отличаются спирты по своей кислотности? Установлено, что третичные спирты имеют наиболее низкую кислотность. Пониженная кислотность *трет*-бутилового спирта по сравнению с этиловым обусловлена пространственными затруднениями, создаваемыми алкильной группой, для сольватации алкокси-аниона. Уменьшение сольватации сказывается на возрастании энергии аниона, увеличении $E_{акт}$ для отрыва протона и увеличения разности энергий между спиртом и алкоголятом (рис. 10-1). Следует отметить, что порядок кислотности спиртов в паровой фазе, где сольватация несущественна, является обратным порядку кислотности в растворах.

В заключение следует отметить, что раствор *трет*-бутилата калия в *трет*-бутиловом спирте — более сильное основание, чем этилат натрия в этаноле. И это неудивительно; поскольку третичные спирты имеют самую низкую кислотность из всех спиртов, их анионы должны быть наиболее сильными основаниями в этом же ряду.

Указанными кислотными свойствами спиртов объясняется тот факт, что реактивы Гриньяра разлагаются спиртами. Спирты протонируют карбанионный центр реактива Гриньяра, что и приводит к разрушению реактива. Типичным примером является реакция метанола с этилмагнийиодидом:

$$CH_3OH + C_2H_5MgI \xrightarrow{\text{эфир}} CH_3O^{\ominus}\ \overset{\oplus}{Mg}I + C_2H_6$$

10.6. РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ ОН-ГРУППЫ СПИРТОВ

Наиболее важные химические превращения спиртов связаны с преобразованием гидроксильной группы в хорошую уходящую группу. Как мы уже отмечали (разд. 5.4), протонирование гидроксильной группы усиливает ее способность к отрыву; в данной главе основное внимание будет уделено превращению спиртов в алкилгалогениды и эфиры. В обоих процессах ОН-группа становится хорошей уходящей группой.

ОБРАЗОВАНИЕ ГАЛОГЕНИДОВ. В гл. 5 мы рассмотрели превращение спиртов в алкилгалогениды под действием галогеноводородов. Ниже дан пример такой реакции; она может протекать по механизму S_N1 или S_N2.

$$CH_3CH_2OH + HBr \rightarrow CH_3CH_2\overset{\oplus}{O}H_2Br^{\ominus} \xrightarrow{-H_2O} CH_3CH_2Br \qquad S_N2$$

$$(CH_3)_3COH + HX \rightarrow (CH_3)_3C\overset{\oplus}{O}H_2X^{\ominus} \xrightarrow{-H_2O} [(CH_3)_3C^{\oplus}] \xrightarrow{X^{\ominus}} (CH_3)_3CX \qquad S_N1$$

Рассмотренный способ получения алкилгалогенидов из спиртов детально изучен, однако он не всегда применим. Во многих случаях предпочитают взаимодействие спиртов с тионилхлоридом $SOCl_2$, которое протекает быстро и без побочных реакций. Выделяющиеся в ходе этой реакции хлористый водород и сернистый ангидрид улетучиваются.

Общая схема реакции:

$$R-OH + SOCl_2 \xrightarrow[\text{нагревание}]{\text{эфир}} R-Cl + SO_2\uparrow + HCl\uparrow$$

Пример:

$$CH_3CH_2CH_2CH_2OH + SOCl_2 \xrightarrow{\text{эфир}} CH_3CH_2CH_2CH_2Cl \qquad (80\%)$$

Взаимодействие спирта с хлористым тионилом первоначально приводит к хлорсульфиту $R-O-S(=O)-Cl$

$$R-O-H + Cl-\underset{\cdot\cdot}{\overset{:O:}{\overset{\|}{S}}}-Cl \rightarrow R-O-\underset{\cdot\cdot}{\overset{:O:}{\overset{\|}{S}}}-Cl + HCl\uparrow$$

При низких температурах этот хлорсульфит может быть выделен из реакционной массы, однако обычно этого не делают. Напротив, нагревают реакционную массу, чтобы разложить хлорсульфит и выделить алкилхлорид.

$$R-O-\overset{\overset{\large O}{\|}}{S}-Cl \xrightarrow{\text{нагревание}} R-Cl + SO_2\uparrow$$

Эта реакция интересна тем, что она часто протекает с сохранением конфигурации у карбинольного атома углерода. Иначе говоря, если исходный спирт является хиральным, получаемый из него алкилхлорид может иметь ту же относительную конфигурацию.

$$R'RHC-OH \xrightarrow[\text{нагревание}]{SOCl_2} R'RHC-Cl$$

образование хлорида

Сохранение конфигурации в данном случае объясняется следующим образом. Первоначально образующийся хлорсульфит имеет ту же относительную конфигурацию, что и исходный спирт. При нагревании хлорсульфит расщепляется на противоположно заряженные ионы, которые в окружении молекул растворителя (или в «оболочке растворителя») образуют так называемую *ионную пару*.

CH_3, H, $CH_3CH_2CH_2$ — C — O — S(=O) — Cl $\xrightarrow[\text{нагревание}]{t^\circ}$ [CH_3, H, $CH_3CH_2CH_2$ — $C^\oplus$; $^\ominus O-S(=O)-Cl$]

ионная пара

Эта ионная пара далее разрушается, образуя алкилхлорид той же самой конфигурации, что и хлорсульфит, потому что анион $ClSO_2^\ominus$ может атаковать катион только с одной стороны.

CH_3, H, $CH_3CH_2CH_2$ — $C^\oplus$ ← :Cl: — S(=O)— $O^\ominus$ $\longrightarrow$ H_3C, H, $CH_3CH_2CH_2$ — C — Cl: + SO_2

ионная пара

Такой тип реакций замещения встречается довольно редко, механизм этих реакций обозначают символом S_Ni (Substitution Nucleophilic internal — замещение нуклеофильное внутримолекулярное).

---

12. Реакция (R)-2-бутанола с тионилхлоридом приводит к *двум* хлорсульфитам одной и той же формулы. Оба продукта оказываются оптически активными, но имеют разное вращение; оба разлагаются, образуя (R)-2-хлорбутан. Что это означает? Почему образуются два хлорсульфита?

Алкилбромиды обычно получают взаимодействием спиртов с бромидом фосфора(III) PBr_3, так как тионилбромид $SOBr_2$ очень неустойчив. При этом в отличие от реакции спиртов с тионилхлоридом образуется нелетучий побочный продукт — фосфорная кислота H_3PO_3, которую удаляют, экстрагируя водным раствором какого-либо основания. Несмотря на это затруднение, указанная реакция является одним из лучших способов получения алкилбромидов.

Общая схема реакции:

$$3ROH + PBr_3 \rightarrow 3RBr + H_3PO_3$$

Пример:

$$\text{циклогексанол} \xrightarrow{PBr_3} \text{бромциклогексан} \quad (70\%)$$

циклогексанол бромциклогексан

Механизм этой реакции включает первоначальную атаку бромида фосфора(III) спиртом:

$$>C-\ddot{O}H + :PBr_3 \rightsquigarrow -C-\overset{H}{\overset{|}{O}}{}^{\oplus}-\overset{Br}{\overset{|}{\underset{Br}{\underset{|}{P}}}}: \quad Br^{\ominus}$$

Затем следует S_N1- или S_N2-замещение фосфорсодержащего фрагмента бромид-ионом. Первичные спирты реагируют по S_N2-механизму, третичные спирты — по S_N1-механизму.

$$Br^{\ominus} \longrightarrow >C-\overset{H}{\overset{|}{O}}{}^{\oplus}-PBr_2: \longrightarrow Br-C< + HOPBr_2 \qquad S_N2\text{-разложение}$$

$$>C-\overset{H}{\overset{|}{O}}{}^{\oplus}-PBr_2: \xrightarrow{-HOPBr_2} -\overset{|}{\underset{|}{C}}{}^{\oplus} \xrightarrow{Br^{\ominus}} -\overset{|}{\underset{|}{C}}-Br. \qquad S_N1\text{-разложение}$$

При взаимодействии спиртов с иодидом фосфора(III) образуются алкилиодиды. Механизм этой реакции аналогичен механизму реакции с бромидом фосфора(III).

$$3ROH + PI_3 \rightarrow 3RI + H_3PO_3$$

ОБРАЗОВАНИЕ ЭФИРОВ. При взаимодействии спиртов с кислородсодержащими кислотами (например, азотной кислотой $HONO_2$) образуются эфиры и выделяется молекула воды. Метилнитрат — это неорганический эфир, поскольку он образован из спирта и неорганической кислоты:

$$CH_3OH + HNO_3 \rightleftharpoons CH_3-O-\overset{\oplus}{N}(=O)-O^{\ominus} + H_2O$$

азотная кислота метилнитрат

Мы можем представить себе гидроксилсодержащие кислоты как соединения типа Z — OH. Ниже показаны формулы азотной, серной и фосфорной

кислот, в каждой формуле фрагмент Z заключен в рамку.

$$\boxed{O{=}N^{\oplus}(O^{\ominus})}{-}OH \qquad \boxed{HO{-}S(=O)_2}{-}OH \qquad \boxed{HO{-}P^{\oplus}(O^{\ominus})(OH)}{-}OH$$

азотная кислота — серная кислота — фосфорная кислота

Производные кислот, в которых OH-группа заменена на хлор, называются *ацилхлоридами*, *или хлорангидридами*.

Серная кислота, содержащая две гидроксильные группы, может дать два различных хлорангидрида: хлорсульфоновую кислоту и сульфурилхлорид. Оба этих реагента широко применяются в органической химии.

$$Cl{-}S(=O)_2{-}OH \qquad Cl{-}S(=O)_2{-}Cl$$

хлорсульфоновая кислота — сульфурилхлорид — **хлорангидриды серной кислоты**

Фосфорная кислота содержит три гидроксильные группы. Из ее хлорангидридов широко применима только хлорокись фосфора.

$$Cl{-}P^{\oplus}(O^{\ominus})(Cl){-}Cl$$

хлорокись фосфора

Эфиры обычно получают взаимодействием спиртов с различными производными кислот, например с хлорангидридами, что можно показать на примере синтеза (А) моноэфира серной кислоты, (Б) диэфира серной кислоты и (В) триэфира фосфорной кислоты.

$$\text{А. } CH_3OH + HO{-}S(=O)_2{-}Cl \rightarrow CH_3O{-}S(=O)_2{-}OH + HCl\uparrow$$

хлорсульфоновая кислота — **метилсульфат**

$$\text{Б. } 2CH_3OH + H_2SO_4 \text{ (или } SO_2Cl_2) \rightarrow CH_3{-}O{-}S(=O)_2{-}O{-}CH_3 + 2H_2O \text{ (или HCl)}$$

диметилсульфат

$$\text{В. } 3CH_3OH + Cl{-}P(=O)(Cl){-}Cl \rightarrow CH_3O{-}P(=O)(OCH_3){-}OCH_3 + 3HCl\uparrow$$

триметилфосфат

Помимо сульфатов следует упомянуть *эфиры* органических *сульфокислот*, содержащих связь C—S. Что касается тозилатов (*п*-толуолсульфонатов), то мы уже отмечали, что тозильная группа является хорошей уходящей груп-

пой в реакциях замещения (разд. 5.3).

$$-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}-C_6H_4-CH_3$$

тозильная группа

$$\underbrace{CH_3CH_2-O-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}-C_6H_4-CH_3}_{\text{уходящая группа}}$$

этиловый эфир *п*-толуолсульфокислоты (этилтозилат)

$$CH_3CH_2OH + Cl-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}-C_6H_4-CH_3 \rightarrow CH_3CH_2O-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}-C_6H_4-CH_3$$

этанол *п*-толуолсульфохлорид (тозилхлорид)

Неорганические остатки большинства неорганических эфиров являются хорошими уходящими группами, особенно в сравнении с $OH^{\ominus}$. Это обусловлено главным образом резонансной стабилизацией образующегося аниона. Превращая спирт в эфир неорганической кислоты, мы заменяем OH-группу на хорошую уходящую группу. Например, метанол не реагирует с хлорид-ионом, однако диметилсульфат, эфир метилового спирта с неорганической кислотой, реагирует с хлорид-ионом

$$Cl^{\ominus} + CH_3-O-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}-OCH_3 \rightarrow CH_3Cl + {}^{\ominus}O-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}-OCH_3 \leftrightarrow O=\overset{\overset{O^{\ominus}}{|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}-OCH_3 \leftrightarrow O=\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{{}^{\ominus}O}{|}}{S}}-OCH_3$$

Органические кислоты ($R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH$) образуют ацилхлориды ($R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-Cl$) точно так же, как неорганические кислоты:

$$\boxed{R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}}-OH \qquad \boxed{R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}}-Cl$$

карбоновая кислота ацилхлорид

Спирты превращают в органические сложные эфиры взаимодействием с хлорангидридами карбоновых кислот (ацилхлоридами). Ниже показан синтез органического эфира — этилацетата.

$$CH_3CH_2OH + CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-Cl \xrightarrow{-HCl} CH_3CH_2-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$$

этиловый спирт (*спирт*) ацетилхлорид (*ацилхлорид*) этилацетат (*эфир карбоновой кислоты*)

Карбонильная группа C=O сложных эфиров легко вступает в реакцию присоединения под действием основания Льюиса; эта реакция оказывается предпочтительнее, чем нуклеофильное замещение алкильной группы эфира. (Последнее обстоятельство было успешно использовано для синтеза третичных спиртов взаимодействием сложных эфиров с реактивами Гриньяра.)

$$R-C(=\ddot{O}:)-\ddot{O}-R' \leftarrow :Nu^{\ominus} \quad \text{предпочтительнее} \quad R-C(=\ddot{O}:)-\ddot{O}-R' \leftarrow :Nu^{\ominus}$$

Вследствие большей реакционной способности фосфатов, сульфатов и сульфонатов их используют, если нужно превратить соединение R—OH в соединение R — хорошая уходящая группа.

10.7. ОКИСЛЕНИЕ СПИРТОВ

Поскольку альдегиды и кетоны восстанавливаются соответственно до первичных и вторичных спиртов, возможно и обратное превращение первичных и вторичных спиртов соответственно в альдегиды и кетоны путем окисления. Третичные спирты, карбинольный атом углерода которых не связан с атомом водорода, устойчивы к окислению в мягких условиях.

$$\underset{\text{первичный спирт}}{RCH_2OH} \underset{[H]}{\overset{[O]}{\rightleftarrows}} \underset{\text{альдегид}}{RCHO} \quad [O]\text{—неспецифический окислитель}$$

$$\underset{\text{вторичный спирт}}{R_2CHOH} \underset{[H]}{\overset{[O]}{\rightleftarrows}} \underset{\text{кетон}}{R_2CO} \quad [H]\text{—неспецифический восстановитель}$$

Первичные спирты окисляются до альдегидов под действием окислителей, содержащих Cr(VI). Обычно для этого используют хромовую кислоту H_2CrO_4. Первым продуктом окисления первичного спирта хромовой кислотой является альдегид.

$$\underset{\text{первичный спирт}}{R-CH_2OH} + H_2CrO_4 \rightarrow \underset{\text{альдегид}}{R-CHO} + H_2CrO_3 + H_2O$$

(H_2CrO_3 неустойчива и образует ряд других неорганических соединений)

Окисление первичного спирта начинается с образования эфира хромовой кислоты $RCH_2-O-Cr(O)_2-OH$.

$$R-CH_2-OH + {}^{\ominus}O-Cr(=O)_2-OH + H^{\oplus} \rightarrow \underset{\text{эфир хромовой кислоты}}{R-CH_2-O-Cr(=O)_2-OH} + H_2O$$

На следующей стадии эфир хромовой кислоты претерпевает реакцию отщепления. Мы уже обсуждали подробно процессы элиминирования, приводящие к углерод-углеродной двойной связи. В данном случае отщепление

приводит к двойной связи C=O, т. е. первичный спирт превращается в альдегид.

$$R-\underset{H}{\overset{H}{C}}-O-\underset{O}{\overset{O}{Cr}}-O-H \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + HCrO_3^{\ominus} + H_3O^{\oplus}$$

(атом H отщепляется молекулой воды H_2O)

альдегид

Альдегид далее присоединяет воду, образуя в небольших концентрациях 1,1-диол (*гем*-диол):

$$R-C\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{matrix} + H_2O \rightleftarrows R-\underset{OH}{\overset{OH}{C}}-H$$

альдегид — *гем*-диол

Образующийся *гем*-диол, также будучи спиртом, может окисляться хромовой кислотой, превращаясь при этом в карбоновую кислоту:

$$R-\underset{O-H}{\overset{O-H}{C}}-H + H_2CrO_4 \rightarrow R-C\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow OH \end{matrix} + H_2CrO + H_2O$$

гем-диол — карбоновая кислота

Механизм этого окисления аналогичен механизму окисления первичного спирта. Как видно из приведенного ниже уравнения, на первой стадии образуется хромовый эфир, а вторая стадия — отщепление.

$$R-\underset{OH}{\overset{OH}{C}}-H + H_2CrO_4 \rightarrow R-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-O-\underset{O}{\overset{O}{\overset{\|}{Cr}}}-OH$$

$$R-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-O-\underset{O}{\overset{O}{Cr}}-OH \longrightarrow R-C\begin{matrix} \nearrow OH \\ \searrow O \end{matrix} + HCrO_3^{\ominus} + H_3O^{\oplus}.$$

(атом H отщепляется молекулой воды H_2O)

Поскольку *гем*-диол находится в равновесии с альдегидом, любой альдегид легко окисляется в карбоновую кислоту, несмотря на попытки предотвратить это окисление. Процесс дальнейшего окисления альдегидов до кислот можно замедлить, подбирая температуру реакции так, чтобы она была *выше* температуры кипения образующегося альдегида и *ниже* температуры кипения исходного спирта. (Межмолекулярные водородные связи обусловливают более высокую температуру кипения спирта по сравнению с альдегидом.) При этих условиях образующийся альдегид отгоняется из реакционного сосуда, не успевая окислиться дальше.

Этим методом превращают 2,2-диметил-1-пропанол в 2,2-диметилпропаналь с выходом 80%.

$$CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-CH_2OH + H_2CrO_4 \xrightarrow[\text{нагревание}]{H_2O} CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-C\overset{O}{\underset{H}{\diagup\!\!\diagdown}} \quad (80\%)$$

2,2-диметил-1-пропанол (т. кип. 114°С) — 2,2-диметилпропаналь (т. кип. 76°С)

В относительно мягких условиях происходит окисление спирта разбавленным раствором оксида хрома(VI) CrO_3 в разбавленной серной кислоте. Спирт растворяют в ацетоне и обрабатывают стехиометрическим количеством указанного окислителя, поддерживая температуру в интервале от 15 до 20° С. Этот способ окисления называется *окислением по Джонсу*.

Альдегиды можно также получить с прекрасным выходом путем окисления первичных спиртов комплексом CrO_3 с пиридином (*реагент Саретта*), в качестве растворителя обычно используют метиленхлорид, температура реакции 25° С. Реагент Саретта особенно незаменим для окисления соединений, чувствительных к кислотам, так как его составной частью является основание — пиридин.

$$\underset{\text{пиридин}}{CrO_3 + 2C_5H_5N} \rightarrow \underset{\text{реагент Саретта}}{CrO_3\cdot(C_5H_5N)_2}$$

Общая схема реакции:

$$R-CH_2OH + CrO_3\cdot(C_6H_5N)_2 \xrightarrow[25°C]{CH_2Cl_2} R-C\overset{O}{\underset{H}{\diagup\!\!\diagdown}}$$

Примеры:

$$CH_3(CH_2)_5-CH_2OH \xrightarrow[CH_2Cl_2/25°C]{\text{реагент Саретта}} CH_3(CH_2)_5-CHO \quad (93\%)$$

$$C_6H_5CH=CH-CH_2OH \xrightarrow[CH_2Cl_2/25°C]{\text{реагент Саретта}} C_6H_5CH=CH-CHO \quad (81\%)$$

Спирты, содержащие первичную спиртовую группу *по соседству с двойной связью*, окисляют до альдегидов свежеосажденным диоксидом марганца; этот способ не годится для окисления обычных первичных спиртов или двойной связи. Диоксид марганца получают взаимодействием перманганата калия и сульфата марганца в щелочном растворе.

$$2KMnO_4 + 3MnSO_4 + 4NaOH \rightarrow \underset{\text{двуокись марганца}}{5MnO_2\downarrow} + K_2SO_4 + 2Na_2SO_4$$

Общая схема реакции:

$$\gt C=C\lt_{CH_2OH} \xrightarrow[25°C]{MnO_2} \gt C=C\lt_{C(=O)-H}$$

Примеры:

$$CH_2=CH-CH_2OH \xrightarrow[25°C]{MnO_2} \underset{\text{акролеин}}{CH_2=CH-CHO}$$

$$\text{витамин A (R–(CH=C(CH_3)–CH=CH)_2–CH_2OH)} \xrightarrow[\text{гексан}]{MnO_2,\ 25^\circ C,\ 7\ \text{дней}} \text{R–(CH=C(CH_3)–CH=CH)_2–CHO}$$

Спирт можно окислить также, превратив его сначала в хлорид или тозилат и действуя затем на это производное диметилсульфоксидом. Процесс завершается E2-отщеплением диметилсульфида CH_3SCH_3, при этом образуется карбонильная группа.

$$CH_3(CH_2)_4CH_2OH + Cl{-}SO_2{-}C_6H_4{-}CH_3 \longrightarrow CH_3{-}(CH_2)_4CH_2OTs + HCl$$

Ts

$$(CH_3)_2\overset{\oplus}{S}{-}\ddot{O}^{\ominus}: + CH_3(CH_2)_4CH_2{-}OTs \xrightarrow{-OTs^{\ominus}} (CH_3)_2\overset{\oplus}{S}{-}\ddot{O}{-}CH_2(CH_2)_4CH_3$$

$$(CH_3)_2\overset{\oplus}{S}{-}\ddot{O}{-}CH_2(CH_2)_4CH_3 + H_2O \xrightarrow{E2} CH_3{-}\ddot{S}{-}CH_3 + H{-}\overset{\overset{:O:}{\|}}{C}{-}(CH_2)_4{-}CH_3 + H_3O^{\oplus}$$

Ниже даны два примера:

$$Br{-}C_6H_4{-}CH_2OTs \xrightarrow[NaHCO_3]{ДМСО} Br{-}C_6H_4{-}CHO \quad (65\%)$$

n-бромбензальдегид

$$CH_3(CH_2)_4{-}CH_2Br \xrightarrow[\text{щелочь}]{ДМСО} CH_3(CH_2)_4{-}CHO \quad (62\%)$$

гексаналь

КЕТОНЫ. Вторичные спирты легко окисляются до кетонов при действии $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4/H_2O$ или при действии $CrO_3/CH_3CO_2H/H_2O$. Процесс, как правило, не сопровождается образованием побочных продуктов дальнейшего окисления, поскольку окисление кетонов возможно только в жестких условиях.

Общая схема реакции:

$$3R_2CHOH + K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 \rightarrow 3R_2CO + K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O$$

$$3R_2CHOH + 2CrO_3 + 6CH_3CO_2H \rightarrow 3R_2CO + 2Cr(CH_3CO_2)_3 + 6H_2O$$

Пример:

$$\text{ментол} \xrightarrow[H_2SO_4,\ H_2O,\ 65-70^\circ C]{K_2Cr_2O_7} \text{ментон}$$

ментол ментон

Механизм окисления вторичных спиртов подобен окислению первичных спиртов в альдегиды, поэтому для получения кетонов пригодны некоторые методы, рассмотренные нами ранее в предыдущем разделе. Ниже приведены примеры окисления вторичных спиртов до кетонов. Как мы видим из этих примеров, можно осуществить окисление спиртовой группы, не затрагивая двойные или тройные связи в этой же молекуле.

окисление по Джонсу

реагент Саретта

$$CH_3CH{=}C(CH_3){-}CH(OH){-}CH_3 \xrightarrow{MnO_2,\ 25^\circ C} CH_3CH{=}C(CH_3){-}C(O){-}CH_3$$

окисление по Джонсу

$$CH_3{-}CH(OH){-}C{\equiv}C(CH_2)_4CH_3 \xrightarrow{\text{окисление по Джонсу}} CH_3{-}C(O){-}C{\equiv}C(CH_2)_4CH_3$$

Первичные спирты легко окисляются *перманганатом калия в кислом растворе* до карбоновых кислот; вторичные спирты легко окисляются этим же реагентом до кетонов.

$$C_6H_5{-}CH_2OH \xrightarrow[H_3O^+]{KMnO_4} C_6H_5{-}CO_2H$$

бензиловый спирт — бензойная кислота

$$C_6H_5{-}CH(OH)CH_2CH_3 \xrightarrow[H_3O^+]{KMnO_4} C_6H_5{-}C(O){-}CH_2CH_3$$

1-фенил-1-пропанол — этилфенилкетон

Холодные щелочные растворы перманганата калия не окисляют спирты.

Экспериментатору следует всегда помнить, что *многие органические соединения взрываются при соприкосновении с окислителями*. По этой причине окисление перманганатом калия, хлорной кислотой и подобными реагентами обязательно проводят в каком-либо подходящем растворителе; последний замедляет реакцию, поглощая выделяющееся тепло.

---

13. Предложите комбинацию субстрат — окислитель, которая дала бы следующие продукты:

а) CH_3COCH_3

б) CH_3CH_2CHO

в) (циклогексанон)

г) (циклогександион-1,4) (два ответа)

д) (циклогексенон)

е) $CH_3CH{=}CHCHO$

10.8. ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СПИРТОВ

Химические пробы для определения спиртов должны отвечать на два вопроса: 1) является ли данное вещество спиртом и 2) если это спирт, то каков он — первичный, вторичный или третичный? Мы начнем изучение химического анализа спиртов с тех «реакций в пробирках», которые прежде всего дадут ответ на первый вопрос: является ли вообще данное вещество спиртом?

КАК ОПРЕДЕЛИТЬ СПИРТ? Идеальной химической пробой на спирт будет быстрая цветная реакция с подходящим реагентом. *Таким реагентом является раствор хромового ангидрида* (CrO_3) *в водной серной кислоте*; этот прозрачный оранжевый раствор содержит хромовую кислоту.

$$\underset{\text{хромовый ангидрид}}{CrO_3} + H_2O \xrightarrow{H^{\oplus}} \underset{\text{хромовая кислота}}{H_2CrO_4}$$

Первичные и вторичные спирты реагируют с этим раствором в течение нескольких секунд; раствор мутнеет и из оранжевого становится голубовато-зеленым.

$$\underset{\text{первичный или вторичный спирт}}{ROH} + \underset{\text{оранжевый}}{H_2CrO_4} \longrightarrow \underset{\text{(мутный раствор)}}{\text{голубовато-зеленая окраска}}$$

Третичные спирты не дают этой реакции, поскольку они не окисляются хромовой кислотой.

$$\underset{\text{третичный спирт}}{ROH} + H_2CrO_4 \xrightarrow{25^{\circ}C} \text{реакция не идет}$$

С помощью этой реакции можно отличить первичные и вторичные спирты от алкенов и алкинов. Последние хотя и реагируют медленно с хромовой кислотой, но не дают *быстрого* изменения окраски. К сожалению, как и многие химические пробы, эта проба не универсальна: она положительна не

только с первичными или вторичными спиртами, но также и с альдегидами.

$$\underset{\text{альдегид}}{RCHO} + \underset{\text{оранжевый}}{H_2CrO_4} \longrightarrow \underset{\text{(мутный раствор)}}{\text{голубовато-зеленая окраска}}$$

Спирты (первичные, вторичные и третичные) не обесцвечивают раствор *брома в тетрахлориде углерода*. Поскольку алкены и алкины быстро обесцвечивают этот раствор, при помощи этого реагента можно отличать спирты от алкенов и алкинов.

Холодный щелочной раствор перманганата калия не окисляет спирты, и, следовательно, фиолетовая окраска перманганат-иона не превращается в буро-коричневую, как это происходит при действии его на алкены и алкины.

---

14. Спирты растворимы в холодной концентрированной серной кислоте. Что образуется в первую очередь при растворении метилового спирта в холодной концентрированной серной кислоте?

15. Предложите простую химическую пробу, чтобы отличить друг от друга соединения в следующих группах. Что при этом будет наблюдаться?

а) CH_3CH_2Cl и CH_3CH_2OH
б) $CH_3(CH_2)_6CH_3$ и $CH_3(CH_2)_6CH_2OH$
в) $CH_3(CH_2)_6CH{=}CH_2$ и $(CH_3CH_2)_3COH$
г) $(CH_3CH_2)_2CHOH$ и $(CH_3)_3COH$
д) $CH_3C{\equiv}C{-}H$ и $CH_3C{\equiv}CCH_3$ и $(CH_3)_2CHOH$
е) $CH_3CH_2CH{=}CH_2$ и $CH_3CH_2C{\equiv}CH$ и $(CH_3)_3COH$

КАК МОЖНО УСТАНОВИТЬ, ЯВЛЯЕТСЯ ЛИ СПИРТ ПЕРВИЧНЫМ, ВТОРИЧНЫМ ИЛИ ТРЕТИЧНЫМ? Спирты довольно легко реагируют и с HI и с HBr, что объясняется силой этих кислот и нуклеофильностью их анионов. Соляная кислота — менее сильная кислота, чем HI и HBr, а анион $Cl^{\ominus}$ — менее нуклеофилен, чем $I^{\ominus}$ или $Br^{\ominus}$. Благодаря этим свойствам соляную кислоту можно использовать для простого определения характера спирта, т. е. является ли он первичным, вторичным или третичным. Если смесь концентрированной соляной кислоты и безводного хлорида цинка, известную как **реагент Лукаса**, прибавлять к спиртам, то наблюдается следующее:

третичный спирт:	мгновенная реакция; выделение тепла; немедленно выделяется масло (т. е. образуются два слоя)
вторичный спирт:	реакция происходит не мгновенно, а в течение 5 мин; не наблюдается выделения тепла; масло выделяется в течение 5 мин, но не более
первичный спирт:	реакция не происходит даже при стоянии в течение часа при комнатной температуре

Этот порядок реакционной способности отражает порядок устойчивости катионов (т. е. третичный > вторичный > первичный) и легкость превращения спирта в алкилхлорид через *соответствующий карбокатион.*

$$CH_3OH + HCl \xrightarrow{ZnCl_2} \text{реакция не идет}$$

$$CH_3{-}\underset{H}{\overset{CH_3}{C}}{-}OH + HCl \xrightarrow{ZnCl_2} \underset{\text{вторичный катион}}{CH_3{-}\underset{H}{\overset{CH_3}{C^{\oplus}}}} \xrightarrow{Cl^{\ominus}} CH_3{-}\underset{H}{\overset{CH_3}{C}}{-}Cl$$

$$CH_3{-}\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}{-}OH + HCl \xrightarrow{ZnCl_2} \underset{\text{третичный катион}}{CH_3{-}\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C^{\oplus}}}} \xrightarrow{Cl^{\ominus}} CH_3{-}\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}{-}Cl$$

Масло, выделяющееся в этих реакциях, представляет собой алкилхлорид. Так как «образование масла» является самым заметным признаком реакции, спирты, дающие положительную пробу Лукаса, должны быть растворимы в реагенте Лукаса. В действительности большинство простых спиртов растворимо в реагенте Лукаса, возможно, благодаря образованию оксониевой соли:

$$\underset{\text{спирт}}{ROH} + HCl \rightarrow \underset{\text{оксониевая соль}}{R\overset{\oplus}{O}H_2Cl^{\ominus}}$$

Какую роль играет безводный хлорид цинка в реактиве Лукаса? Хлорид цинка представляет собой кислоту Льюиса, он должен реагировать с основаниями Льюиса. Спирты представляют собой как раз основания Льюиса, поэтому можно ожидать, что они реагируют с хлоридом цинка, как показано ниже.

$$\begin{matrix} R \\ & \diagdown \\ & & O \curvearrowright ZnCl_2 \\ & \diagup \\ H \end{matrix} \rightleftharpoons \begin{matrix} R \\ & \diagdown \\ & & \overset{\oplus}{O}-\overset{\ominus}{Z}nCl_2 \\ & \diagup \\ H \end{matrix}$$

Как только хлорид цинка вступает в связь с атомом кислорода, последний приобретает положительный заряд. Вспомните, что OH-группа является плохой уходящей группой, но при протонировании ее возникает $^{\oplus}OH_2$ уже вполне удовлетворительная уходящая группа (разд. 5.3). То же самое происходит и при координации OH с хлоридом цинка: это делает ее лучшей уходящей группой! И уже такой спирт атакуется ионом хлора.

Вероятно, первичный спирт реагирует сравнительно медленно по механизму S_N2:

$$Cl^{\ominus} \curvearrowright R \curvearrowright \overset{\oplus}{O}\begin{matrix} \diagup H \\ \diagdown^{\ominus} ZnCl_2 \end{matrix} \longrightarrow R-Cl + [Zn(OH)Cl_2]^{\ominus}$$

Вторичный спирт, возможно, реагирует через карбокатион, т. е. по механизму S_N1. (Если бы вторичный спирт реагировал по механизму S_N2, он реагировал бы медленнее, чем первичный спирт, а не быстрее.) Это показано ниже:

$$R-\underset{H}{\overset{R}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}\curvearrowright\overset{\oplus}{O}\begin{matrix} \diagup H \\ \diagdown^{\ominus} ZnCl_2 \end{matrix} \longrightarrow R-\underset{H}{\overset{R}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}^{\oplus}[Zn(OH)Cl_2]^{\ominus}$$

$$R-\underset{H}{\overset{R}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}^{\oplus} + Cl^{\ominus} \longrightarrow R-\underset{H}{\overset{R}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-Cl$$

Третичные спирты — особый случай. Они реагируют с соляной кислотой без хлорида цинка, что, несомненно, обусловлено большой устойчивостью (легкостью образования) третичного катиона. Следовательно, они

реагируют по механизму S_N1 (катионному механизму), как и вторичные спирты.

$$R_3C{-}OH \overset{H^{\oplus}}{\rightleftharpoons} R_3C{-}\overset{\oplus}{O}H_2 \rightleftharpoons R_3C^{\oplus} + H_2O$$

$$R_3C^{\oplus} \xrightarrow{Cl^{\ominus}} R_3C{-}Cl$$

Иногда результаты пробы Лукаса могут ввести в заблуждение, так как она, в сущности, зависит от скорости образования карбокатиона, а не от характера спирта. Так, например, аллиловый спирт, являющийся первичным спиртом, образует устойчивый катион (разд. 5.5) и поэтому мгновенно реагирует с реактивом Лукаса. Это же относится и к бензиловому спирту, образующему также очень устойчивый катион.

$$\underset{\text{аллиловый спирт}}{H_2C{=}CHCH_2OH} + \text{реактив Лукаса} \xrightarrow{\text{очень быстро}} H_2C{=}CHCH_2Cl$$

Реакционная способность спиртов по отношению к реактиву Лукаса:

$$\underset{\text{бензиловый спирт}}{C_6H_5CH_2OH},\ \underset{\text{аллиловый спирт}}{H_2C{=}CHCH_2OH} > \underset{\text{третичный спирт}}{CH_3{-}C(CH_3)_2{-}OH} > \underset{\text{вторичный спирт}}{CH_3{-}CH(CH_3){-}OH} > \underset{\text{первичный спирт}}{CH_3{-}CH_2{-}OH}$$

В следующем разделе мы покажем, как используется метод ЯМР-спектроскопии для определения первичных, вторичных и третичных спиртов и как их отличить друг от друга.

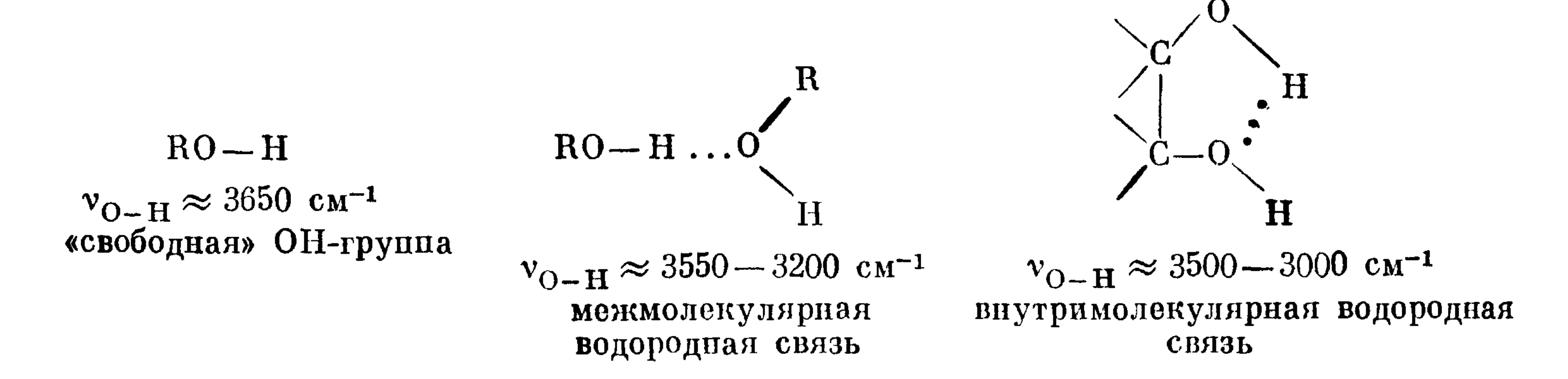
10.9. СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПРОСТЫХ СПИРТОВ

Простые спирты не поглощают в ультрафиолетовом свете, поэтому рассматриваются только их ИК- и ЯМР-спектры.

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ. Наиболее яркой спектральной характеристикой спиртов является сильная широкая полоса в области 3650—3000 $см^{-1}$, вызванная *валентными колебаниями* связи О—Н, и другая широкая полоса в области 1200—1000 $см^{-1}$, обусловленная *валентными колебаниями* С—О-связи.

В «ОН-области» можно обнаружить несколько типов поглощения группы О—Н. Инфракрасные спектры спиртов, снятые как в случае чистых веществ, так и концентрированных растворов, содержат довольно широкую полосу поглощения в области 3550—3200 $см^{-1}$, что обусловлено межмолекулярными водородными связями. Спирты в газовой фазе или в разбавленных растворах (менее 0,05 М) дают в ИК-спектрах узкую слабую полосу поглощения, относящуюся к ОН-группам, не связанным водородными связями. Эти «свободные» ОН-колебания находятся в области 3650—3550 $см^{-1}$. Инфракрасные спектры большинства спиртов, снятые в обычных условиях (примерно 10%-ный раствор в тетрахлориде углерода), содержат полосы поглощения и свободных, и связанных ОН-групп.

Некоторые спирты дают в ИК-спектрах широкие полосы поглощения, обусловленные колебаниями ОН-групп, однако интенсивность этих полос *не* уменьшается при разбавлении растворов. Эти полосы поглощения относятся к ОН-группам, связанным *внутри*молекулярными водородными связями. Поскольку эти связи иногда сильнее *меж*молекулярных водородных связей, полосы их поглощения обнаруживаются в области ниже 3200 см$^{-1}$.



ИК-Спектр чистого 2,3-диметил-1-пентанола содержит только полосу поглощения ОН-группы, связанной водородной связью, в то время как

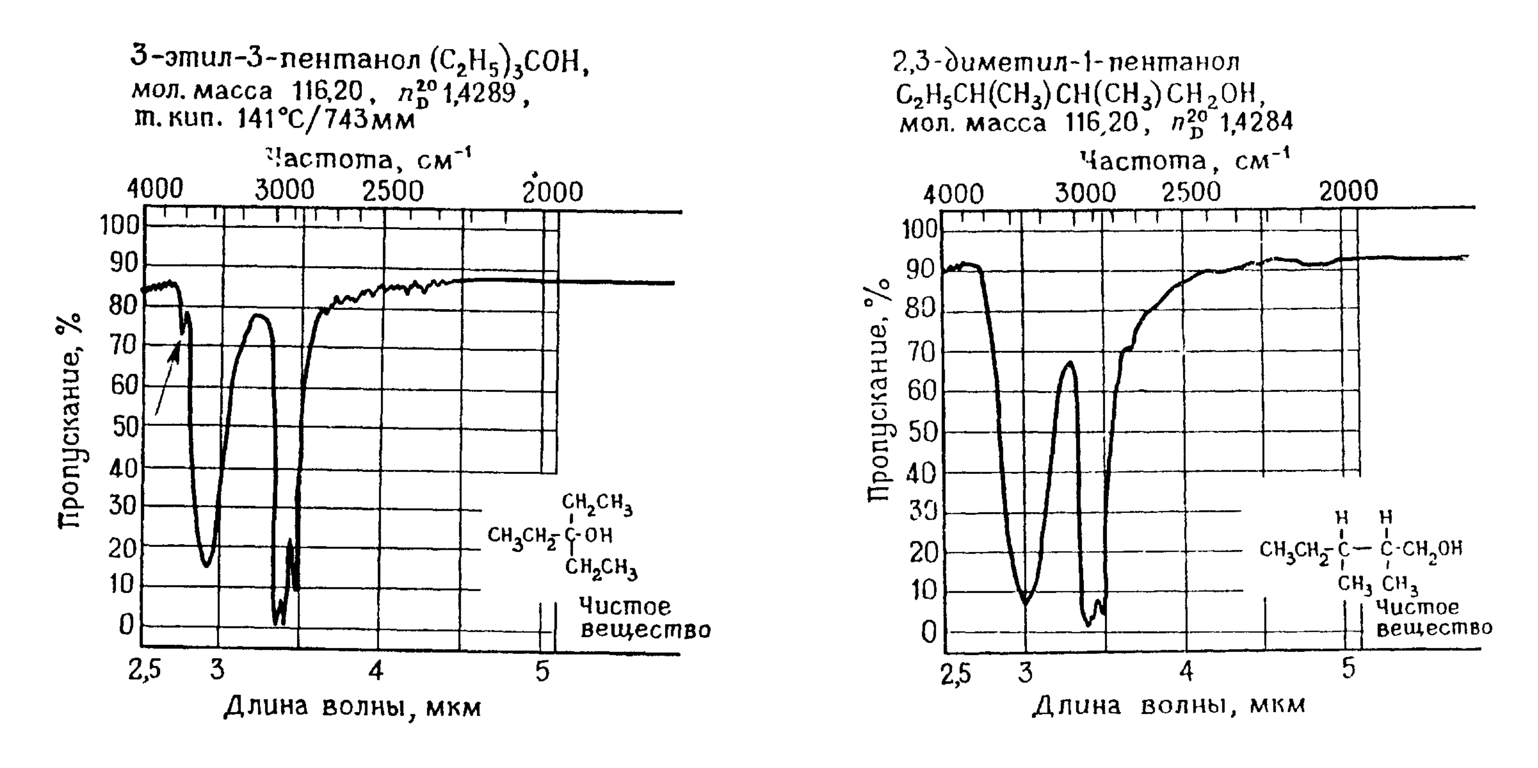


Рис. 10-2. Инфракрасные спектры 3-этил-3-пентанола и 2,3-диметил-1-пентанола в области 4000—2000 см$^{-1}$.

Оба соединения представляют собой жидкости. Спектры сняты на «чистых» образцах (т. е. без растворителей). Стрелкой указано «свободное» колебание О—Н-связи.

спектр чистого 3-этил-3-пентанола содержит полосы и свободных, и связанных ОН-групп (рис. 10-2). Можете ли вы объяснить причину такого различия?

Полосы поглощения в области 1050 см$^{-1}$, относящиеся к С—О-колебаниям, иногда помогают определить, является ли спирт первичным, вторичным или третичным (табл. 10-4).

ЯМР-СПЕКТРЫ. Гидроксильный протон спиртов обычно дает синглет в области от 2 до 4 м. д. (шкала δ). Этот сигнал у первичных и вторичных спиртов не расщепляется протонами, связанными с карбинольным атомом углерода, что обусловлено быстрым обменом протонов (эффект, называемый *химическим обменом*). Протон, оторвавшийся от гидроксильной группы, может заместиться либо протоном с аналогичной ориентацией спина, либо протоном с противоположной ориентацией спина. Такой обмен протона

Таблица 10-4

Характеристические колебания связи С—О спиртов

Спирт	Область поглощения, см$^{-1}$
R_3C-OH	1200—1125
R_2CH-OH; $C=C-CR_2-OH$; $(CH_2)_n$C(R)(OH) (цикл)	1125—1085
$C=C-CHR-OH$; RCH_2-OH; $(CH_2)_n$C(H)(OH) (цикл), $n = 5,6$	1085—1050
Другие	Ниже 1050

спиртов в растворителях — тетрахлориде углерода и дейтерохлороформе — катализируется следами хлористого водорода в этих растворителях. Следовательно, в обычных растворителях, применяемых для снятия

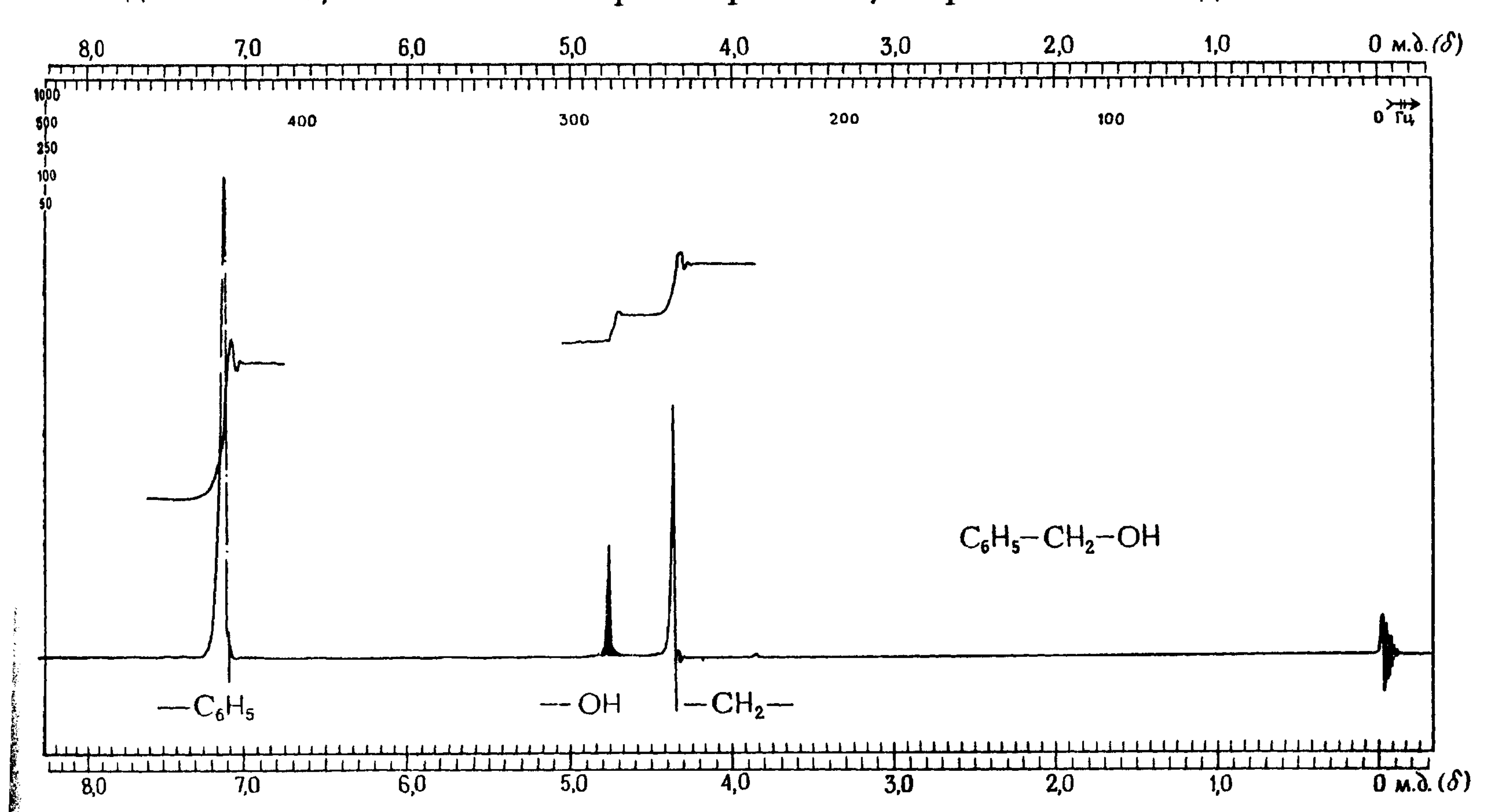


Рис. 10-3. ЯМР-спектр бензилового спирта.

Сигнал ОН (зачернен) исчезает при добавлении D_2O. (*Moore J. A., Dalrymple D. L.*, NMR Spectra of Unknowns, W. B. Saunders Company, 1971.)

ЯМР-спектров, наблюдается расщепленный ОН-сигнал. ЯМР-Спектр бензилового спирта, представленный на рис. 10-3, иллюстрирует это явление.

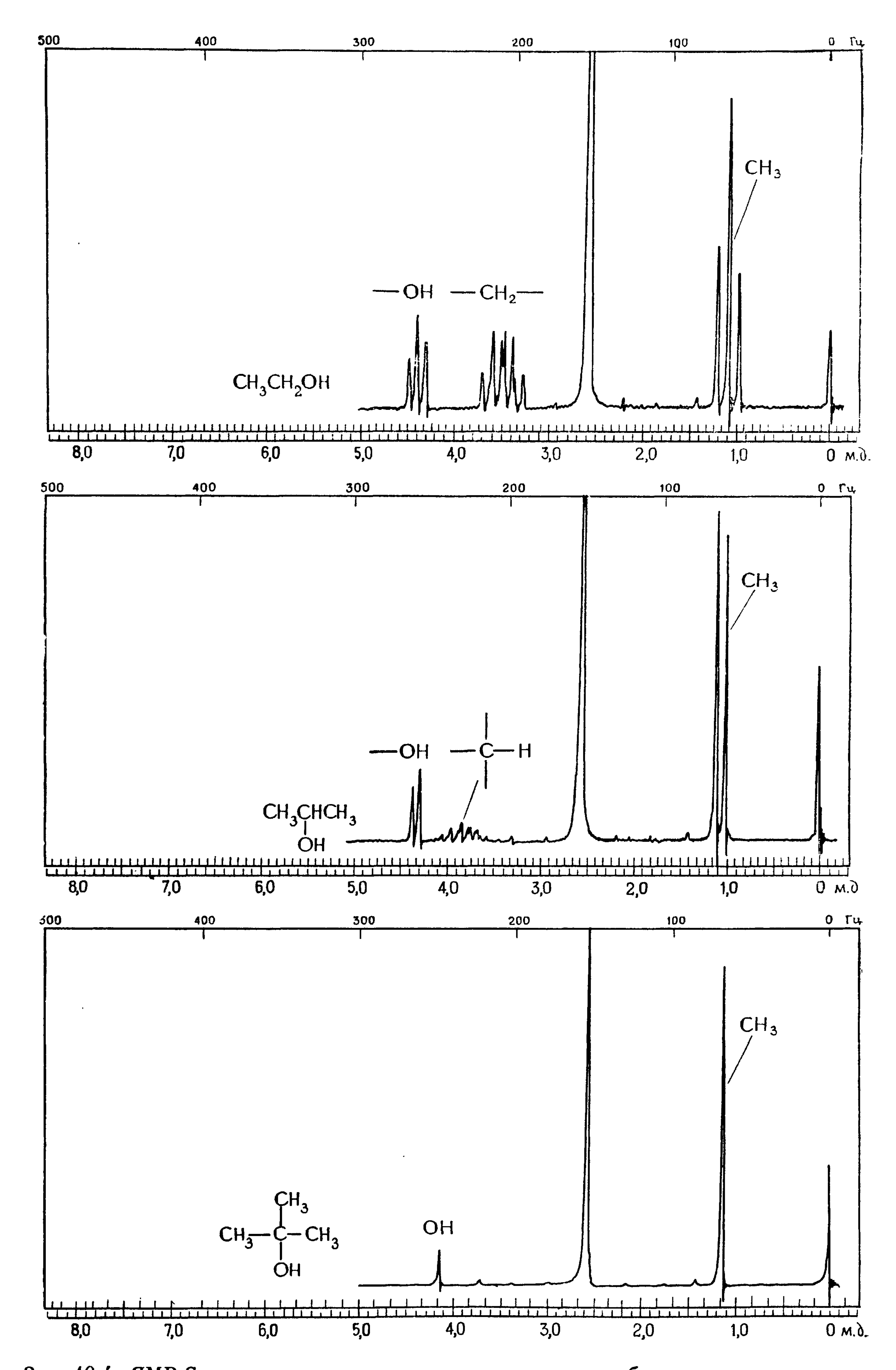


Рис. 10-4. ЯМР-Спектры этилового, изопропилового и *трет*-бутилового спиртов в диметилсульфоксиде.

Сигнал при 2,6 м. д. относится к ДМСО. (*Pasto D J.*, *Johnson C. R.*, Organic Structure Determination, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, 1969.)

На этом рисунке резонансный сигнал протона зачернен.

$$-\overset{\displaystyle H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}-O-H\uparrow + H\downarrow Cl \rightleftarrows -\overset{\displaystyle H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}-\underset{H\downarrow}{\overset{\oplus}{O}}-H\uparrow \; Cl^{\ominus} \rightleftarrows -\overset{\displaystyle H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}-O-H\downarrow + H\uparrow Cl$$

спиновый обмен ОН-протона

При снятии ЯМР-спектров в диметилсульфоксиде возникают сильные водородные связи между спиртом и растворителем, которые значительно замедляют скорость обмена; это позволяет наблюдать расщепление сигнала протона ОН-группы вицинальными протонами. Более того, эти же водородные связи обусловливают сдвиг сигнала протона ОН-группы в слабое поле примерно до 5 м. д. в шкале δ. Наблюдаемое расщепление и сдвиг сигнала гидроксильного протона позволяют однозначно определить природу изучаемого спирта (т. е. является ли он первичным, вторичным или третичным). Эта возможность хорошо иллюстрируется ЯМР-спектрами этилового, изопропилового и *трет*-бутилового спиртов, снятыми в ДМСО (рис. 10-4). При снятии спектров в полностью дейтерированном диметилсульфоксиде [$CD_3S(O)CD_3$; d_6-ДМСО; ДМСО-d_6] исключается сигнал растворителя. Спектры на рис. 10-4 сняты в немеченном ДМСО.

$$R-\underset{H}{\underset{|}{C}}\overset{OH\cdots OS(CH_3)_2}{\overset{|}{}}-H$$

—OH триплет
—OH_2—O— дублет

$$R-\underset{R}{\underset{|}{C}}\overset{OH\cdots OS(CH_3)_2}{\overset{|}{}}-H$$

—OH дублет
—CH—O— дублет

$$R-\underset{R}{\underset{|}{C}}\overset{OH\cdots OS(CH_3)_2}{\overset{|}{}}-R$$

—OH синглет

---

*16**. Предскажите появление сигнала ОН при снятии спектра следующих соединений в растворах в ДМСО:

а) CH_3OH
б) $CH_3CH_2CH_2OH$
в) $(CH_3)_2CHCH_2OH$
г) $(CH_3CH_2)_2CHOH$
д) $ClCH_2CH_2OH$
е) 4-*трет*-бутилциклогексанол (структурная формула: $(CH_3)_3C$–C_6H_{10}–OH)
ж) $(C_6H_5)_3C—OH$

*17**. Каждое из следующих соединений обрабатывали метилмагнийиодидом. После обработки реакционной смеси разбавленной кислотой выделены продукты и изучены их ЯМР-спектры в ДМСО. Предскажите появление (положение) сигнала ОН-группы в каждом спектре.

а) CH_3CHO
б) CH_3CH_2CHO
в) $(CH_3)_2C=O$
г) CH_2O
д) H_2C—CH_2 (окись этилена, кольцо через O)

---

* Решение этой задачи требует знания спектроскопии.

ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ

Алканол. Общий термин для обозначения спиртов ROH в системе IUPAC.

Алкоголят-ион. Анион, получаемый из спирта. Типичным примером может служить этилат натрия:

$$Na + C_2H_5OH \rightarrow Na^{\oplus}\ {}^{\ominus}OCH_2CH_3 + H_2$$

этилат натрия

Анхимерное содействие. Участие соседней группы в отрыве уходящей группы во время S_N1-процесса. Ионизация с анхимерным содействием протекает значительно быстрее, чем без него. Миграция соседней группы в течение ионизации понижает энергию переходного состояния за счет рассеяния заряда в активированном комплексе. Это приводит к понижению энергии активации процесса и возрастанию его скорости.

Внутримолекулярная водородная связь. Водородная связь, в которой и донор и акцептор принадлежат одной молекуле. Количество внутримолекулярных водородных связей не зависит от концентрации.

Вторичный спирт. Спирт, в молекуле которого карбонильный атом углерода связан с двумя органическими группами.

$$R-\overset{R}{\underset{H}{C}}-OH$$ вторичный спирт

Гликоль. Вицинальный диол —C(OH)—C(OH)—

$HOCH_2CH_2OH$	$HOCH_2CH(OH)CH_3$
этиленгликоль	пропиленгликоль
(1,2-этандиол)	(1,2-пропандиол)

Демеркурирование. Превращение связи углерод — ртуть в связь углерод — водород. Обычно это осуществляется с помощью борогидрида натрия. Демеркурирование ацетата ртути показано ниже.

$$-\overset{|}{\underset{|}{C}}-Hg-O-\overset{}{\underset{\|\atop O}{C}}-CH_3 \xrightarrow[H_2O/OH^{\ominus}]{NaBH_4} -\overset{|}{\underset{|}{C}}- + Hg + CH_3-\overset{O\atop\|}{C}-O^{\ominus}$$

ацетат ртути

Ионная пара. Пара ионов (катион и анион), настолько сближенных, что они не обладают полной независимостью. Если катион и анион не разделены молекулами растворителя, то пару называют «тесной» или «близкой» ионной парой.

Ионные пары участвуют в некоторых ионных реакциях, например в S_Ni-реакциях (разд. 10.6).

Образование ионной пары контролирует также стереоспецифичность присоединения к некоторым алкенам. Например, присоединение DBr к *цис*-1-фенилпропену первоначально протекает как *цис*-присоединение и приводит к рацемической модификации (1S,2S)- и (1R,2R)-1-фенил-1-бром-2-дейтеропропана.

$$\underset{H_3C}{\overset{H}{}}C=C\underset{C_6H_5}{\overset{H}{}} \xrightarrow[CH_2Cl_2,\ 0^\circ C]{DBr} H\underset{H_3C}{\overset{D}{}}C-C\underset{C_6H_5}{\overset{Br}{}}H + H_3C\underset{D}{\overset{H}{}}C-C\underset{Br}{\overset{H}{}}C_6H_5$$

Стереохимическая направленность этого присоединения объясняется образованием бензильного катиона, к которому анион брома подходит с той же стороны молекулы,

с которой присоединился дейтерон. Анион и катион сближаются, образуя ионную пару.

присоединение сверху — ионная пара
присоединение снизу — ионная пара
энантиомеры
исчезновение ионной пары
исчезновение ионной пары
энантиомеры

Карбинольный углерод. Атом углерода, несущий гидроксильную группу спирта.

Межмолекулярная водородная связь. Водородная связь, возникающая между двумя молекулами. Число межмолекулярных водородных связей уменьшается с понижением концентрации.

Многоатомный спирт. Спирт, содержащий более одной гидроксильной группы.

Обменное расщепление. Отсутствие в спектре ЯМР спин-спинового взаимодействия с ядром, вовлеченным в химический обмен. При химическом обмене протон с определенной ориентацией спинового момента замещается протоном с противоположной ориентацией спинового момента. Если этот процесс происходит достаточно быстро, то его следствием будет упрощение сигнала протона (или протонов), который должен был бы взаимодействовать с таким обменивающимся протоном. Обменное расщепление особенно характерно для первичных и вторичных спиртов, изучаемых в растворителях со следами кислот (например, в хлороформе, содержащем незначительное количество соляной кислоты).

Окисление по Джонсу. Способ окисления первичных и вторичных спиртов с помощью хромового ангидрида CrO_3 в разбавленной серной кислоте. В качестве растворителя используется ацетон. Этим способом нельзя окислить тройную связь.

Оксимеркурирование. Присоединение гидроксильной группы и ацетатртутного фрагмента к алкену. Продукт оксимеркурирования содержит группы —OH и $-HgOC(O)CH_3$ у соседних атомов углерода. После демеркурирования этот процесс завершается образованием продукта гидратации алкена по правилу Марковникова:

$$CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-CH=CH_2 \xrightarrow[\text{ТГФ}/H_2O]{Hg(OCOCH_3)_2} CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-CH_2HgOCOCH_3 \xrightarrow{NaBH_4/H_2O}$$

$$\rightarrow CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-CH_3 \quad (\sim 90\%)$$

Первичный спирт. Спирт, в молекуле которого карбинольный атом углерода связан только с одной органической группой. Примеры первичных спиртов — этанол, 1-пропанол.

Тест Лукаса. Тест для определения характера спирта — первичного, вторичного или третичного,— основанный на превращении спирта в алкилхлорид. В сущности, эта проба показывает легкость образования карбокатиона из данного спирта. Реактив Лукаса состоит из соляной кислоты и безводного хлорида цинка.

Реактив Саретта. Комплекс оксида хрома(VI) CrO_3 и пиридина. Он используется для окисления первичных спиртов в альдегиды и вторичных спиртов в кетоны. Алкены не окисляются этим реагентом.

Реакция присоединения — отщепления. Реакция, в которой нуклеофильная частица замещает уходящую группу, связанную с карбонильным атомом углерода; процесс протекает в две стадии. На первой стадии нуклеофильная частица присоединяется по углерод-кислородной π-связи, что приводит к алкокси-аниону $RO^{\ominus}$. На второй стадии пара электронов, принадлежащая отрицательно заряженному атому кислорода, атакует атом углерода, который в этот момент еще связан и с нуклеофильной, и с уходящей группами; наконец, эта пара электронов замещает уходящую группу. Эта последняя стадия аналогична E1cb-отщеплению.

$$\overset{:O:}{\underset{\overset{\ominus}{Nu:}}{-\overset{\|}{C}-L}} \xrightarrow{\text{стадия присоединения}} \overset{:\ddot{O}:^{\ominus}}{\underset{Nu}{-\overset{|}{\underset{|}{C}}-L}} \xrightarrow{\text{стадия элиминирования}} \overset{:O:}{-\overset{\|}{C}-Nu} + L:^{\ominus}$$

В приведенном примере и в данном выше определении уходящая группа связана с карбонильной, однако во многих реакциях такого типа уходящая группа может быть связана и с другими функциональными группами, например с C=N. Реакции присоединения — отщепления характерны для органической химии вообще, они будут обсуждаться и в других разделах этой книги.

S_Ni-Реакция. Процесс замещения, в котором нуклеофильная частица входит в состав исходного соединения. Сокращенная запись S_Ni означает замещение нуклеофильное внутримолекулярное. Эти процессы встречаются редко и протекают с сохранением конфигурации. В механизме этого процесса участвует ионная пара. Наиболее известным S_Ni-процессом является реакция спиртов с тионилхлоридом, в результате которой образуются алкилхлориды.

Сложный эфир. Соединение, состоящее из двух вполне различимых фрагментов; один из них представляет собой спиртовой остаток, а другой образован либо неорганической кислородсодержащей кислотой (кислота, у которой кислый водород связан с кислородом), либо органической кислотой. Чаще всего в органической химии встречаются сложные эфиры карбоновых кислот

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-R' \quad \textbf{сложный эфир карбоновой кислоты}$$

Третичный спирт. Спирт, в молекуле которого карбинольный атом углерода связан с тремя органическими радикалами (группами):

$$R-\overset{\overset{R}{|}}{\underset{\underset{R}{|}}{C}}-OH \quad \textbf{третичный спирт}$$

Углеводы. Группа соединений, состоящая из полиоксиальдегидов, полиоксикетонов и их производных. Наиболее известные углеводы — сахар, крахмал и гликоген. Эти соединения детально обсуждаются в т. 2, гл. 26А и 26Б.

ЗАДАЧИ

18. Нарисуйте все спирты молекулярной формулы $C_5H_{12}O$, пренебрегая энантиомерами. Дайте каждому соединению по *два* подходящих названия.

Укажите для каждого спирта, является ли он первичным, вторичным или третичным.

19. Какие из следующих соединений не принадлежат к группе изомерных октиловых спиртов?

а) изобутил-*н*-пропилкарбинол
б) 2,6-диметил-4-гептанол
в) 4-этил-3-гексанол
г) 2,3,4-триметил-2-пентанол
д) диэтилизопропилкарбинол
е) 2-метил-1-октанол

20. Укажите, как можно синтезировать каждый из следующих продуктов, используя реактив Гриньяра и данный исходный реагент. Назовите полученные продукты реакции по системе IUPAC.

а) $(CH_3)_2C{=}O \rightarrow (CH_3)_3COH$
б) $(CH_3)_2C{=}O \rightarrow (CH_3)_2C(OH)CH_2CH_3$
в) $CH_3CO_2CH_3 \rightarrow (CH_3)_3COH$
г) $CH_3CO_2C_2H_5 \rightarrow (CH_3)_3COH$

д) [циклогексанон → 1-этилциклогексанол: OH, CH_2CH_3]

е) [циклогексанон → 1-циклогексилциклогексанол: OH]

ж) $(CH_3)_2C{=}O \rightarrow CH_3CH_2CH(OH)CH_3$ (в несколько стадий)

21. Предложите, с помощью каких реакций можно синтезировать следующие спирты из любых подходящих алкенов:

а) 2-пентанол
б) 1-пентанол
в) 3-пентанол
г) диметил-*н*-пропилкарбинол
д) *трет*-амиловый спирт
е) триэтилкарбинол

22. Напишите последовательность реакций, необходимую для получения следующих соединений:

а) алкоголята из *н*-октилового спирта
б) алкана из изобутилметилкарбинола
в) неорганического эфира из 2,3-диметил-1-пентанола
г) триалкилкарбинола из пропилена

23. Предложите путь превращения пропена в каждое из следующих соединений, используя другие необходимые реагенты.

а) пропан
б) 1-пропанол
в) 2-пропанол
г) 1-хлорпропан
д) 2-хлорпропан
е) 1-бутен
ж) 1-дейтеро-2-пропанол
з) 2-дейтеро-1-пропанол
и) пропаналь CH_3CH_2CHO
к) 2-пропанон (ацетон) CH_3COCH_3
л) пропиленоксид* $CH_3CH{-}CH_2$ (с мостиком O между CH и CH_2)
м) 1,2-пропандиол
н) 1-бутин
о) метилэтилкетон $CH_3COCH_2CH_3$
п) изобутиловый спирт
р) изобутилен
с) изоамиловый спирт
т) 3-метил-1-бутен
у) 3-метил-2-бутанол
ф) 2-хлор-3-метилбутан
х) 2-бром-3-метилбутан
ц) 2-дейтеро-3-метилбутан

24. Предложите, с помощью каких химических проб можно отличить друг от друга соединения в следующих парах. Что можно наблюдать при использовании ваших проб?

а) 1-пропанол и пропан
б) 1-пропанол и пропен
в) 1-пропанол и 2-пропанол
г) 2,3,4-триметил-2-пентанол и 4-этил-3-гексанол
д) *трет*-бутиловый спирт и *трет*-бутилкарбинол
е) *трет*-бутиловый и аллиловый спирты
ж) пропин и 1-пропанол
з) циклогексанол и 1-метилциклогексанол
и) аллиловый и пропаргиловый спирты

25. Пиперилен можно получить по приведенной ниже схеме со средним выходом около 65%. При озонолизе пиперилена, сопровождающемся восстановительным гидролизом, образуются эквимолярные количества CH_3CHO, CH_2O и $(CHO)_2$. Какую структуру вы припишете пиперилену, исходя из этих данных?

$$CH_3CH{=}CHCHO \xrightarrow{CH_3MgCl} \xrightarrow{H_2O} \xrightarrow[\text{нагревание}]{Al_2O_3} \text{пиперилен}$$

26. Объясните, почему бензиловый спирт, будучи первичным спиртом, все же мгновенно реагирует с реактивом Лукаса?

$C_6H_5{-}CH_2OH$

бензиловый спирт

* Вы можете вернуться к гл. 8.

27. Ниже показано, в каком порядке возрастает способность спиртов к дегидратации, катализируемой кислотой. Объясните эту последовательность: 1-бутанол < 2-метил-1-пропанол < 2-бутанол < 3-метил-2-бутанол < 2-метил-2-пропанол.

28. Найдите ошибки в следующих предполагаемых синтезах:

а) $(CH_3)_2C{=}CH_2 \xrightarrow{BH_3} \xrightarrow[\text{нагревание}]{CH_3CO_2H} (CH_3)_3COH$

б) $CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow[\text{перекись}]{HI} CH_3CH_2CH_2I \xrightarrow[\text{эфир}]{Mg} \xrightarrow{CH_2O}$

$\xrightarrow{CH_2O} CH_3CH_2CH_2CH_2\overset{\ominus}{O}\,\overset{\oplus}{Mg}I$

в) $CH_3CO_2H \xrightarrow[H_2O]{NaBH_4} CH_3CH_2OH \xrightarrow{Na} CH_3CH_2\overset{\ominus}{O}\,\overset{\oplus}{Na}$

г) $CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow[H_2O]{Hg(OAc)_2} \xrightarrow{NaBH_4} CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow[25\ ^\circ C]{MnO_2} CH_3CH_2CH_2CHO$

29. Напишите структуры соединений, обозначенных буквами, в следующих синтезах:

а) $BrCH_2CH_2Br \xrightarrow[\text{эфир}]{Mg}$ А $(C_2H_4) \xrightarrow[H_2O]{Cl_2}$ Б $(C_2H_5OCl) \xrightarrow[H_2O]{\text{разб. } OH^{\ominus}}$ В $(C_2H_6O_2)$

б) $CH_2{=}CHCH_2OH \xrightarrow[CCl_4]{Br_2}$ А $(C_3H_6OBr_2) \xrightarrow[H^{\oplus}]{MnO_4^{\ominus}}$

$\rightarrow$ Б $(C_3H_4O_2Br_2) \xrightarrow{Zn}$ В $(C_3H_4O_2)$

в) циклогексанол (OH) $\xrightarrow[\text{пиридин}]{CrO_3}$ А $(C_6H_{10}O) \xrightarrow[\text{б) } H_2O]{\text{а) } CH_3MgBr}$

$\rightarrow$ Б $(C_7H_{14}O) \xrightarrow{Na}$ В $(C_7H_{13}ONa) \xrightarrow{CH_3I}$ Г $(C_8H_{16}O)$

г) $CH_3I \xrightarrow[\text{б) } CH_2O]{\text{а) Mg/эфир}} \xrightarrow{H_2O}$ А $(C_2H_6O) \xrightarrow[\text{эфир}]{SOCl_2}$

$\rightarrow$ Б $(C_2H_5Cl) \xrightarrow[\text{эфир}]{Mg} \xrightarrow[\text{б) } H_2O]{\text{а) } CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3}$ В $(C_5H_{12}O)$

д) $CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow[\text{ТГФ, } H_2O]{Hg(OAc)_2} \xrightarrow{NaBH_4}$ А $(C_3H_8O) \xrightarrow[H^{\oplus}]{K_2Cr_2O_7}$

$\rightarrow$ Б $(C_3H_6O) \xrightarrow[\text{эфир}]{CH_3CH_2CH_2MgCl}$ В $(C_6H_{14}O) \xrightarrow[ZnCl_2]{HCl}$

$\rightarrow$ Г $(C_6H_{13}Cl) \xrightarrow{Li}$ Д $(C_6H_{13}Li) \xrightarrow{D_2O}$ Е $(C_6H_{13}D)$

30. Нитроглицерин широко применяется как взрывчатое вещество, а также как лекарственный препарат при стенокардии. Его получают полной этерификацией глицерина (пропан-1,2,3-триола или глицерола) с помощью смеси азотной и серной кислот. 1) Потребность в глицерине столь высока, что в 1939 г. был разработан способ превращения пропилена в глицерин. 2) Укажите структуры всех промежуточных продуктов в способе 2 и механизмы образования этих продуктов.

1) $HOCH_2CH(OH)CH_2OH \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} O_2NOCH_2CH(ONO_2)CH_2ONO_2$

глицерин — нитроглицерин или «нитро»

2) пропен + $Cl_2 \xrightarrow{h\nu}$ А $(C_3H_5Cl) \xrightarrow{OH^{\ominus}}$

$\rightarrow$ Б $(C_3H_6O) \xrightarrow[H_2O]{Cl_2}$ В $(C_3H_7ClO_2) \xrightarrow[\text{нагревание}]{Ca(OH)_2}$

$\rightarrow$ Г $(C_3H_6O_2) \xrightarrow{H_2O}$ глицерин

31. Укажите реагенты, которые следует использовать для осуществления пронумерованных стадий в следующих синтезах:

а) $CH_3CH(OH)CH_3 \xrightarrow{1} CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow{2} CH_3CH_2CH_2OH$

б) $CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow{1} CH_3CH_2CH_2Cl \xrightarrow{2}$

$\longrightarrow CH_3CH_2CH_2MgCl \xrightarrow{3} \xrightarrow{4} CH_3CH_2CH_2CH_2OH$

в) $CH_3CH_2OH \xrightarrow{1} CH_3CH_2Br \xrightarrow{2} CH_3CH_2MgBr \xrightarrow{3}$

$\xrightarrow{4} CH_3CH_2CH(OH)CH_3 \xrightarrow{5} CH_3CH_2C(=O)CH_3$

г) $CH_2{=}CHCH_3 \xrightarrow{1} \xrightarrow{2} CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow{3} CH_3CH_2CHO$

д) $H_2C\text{—}CH_2$ (эпоксид, мостик O) $\xrightarrow{1} \xrightarrow{2} CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow{3} CH_3CH_2CH_2CHO$

32. Предложите механизм для следующей реакции:

$$CH_3-C(OH)(CH_3)-C(OH)(CH_3)-CH_3 \xrightarrow{H^{\oplus}} CH_3-C(=O)-C(CH_3)_2-CH_3 + H_2O$$

33. Дигидропиран (А) можно получить взаимодействием тетрагидрофурфурилового спирта (Б) с кислотой. а) Предложите механизм для этой реакции. б) Какой продукт получится при реакции гидроборирования — окисления дигидропирана? Поясните свои предположения.

$$\text{Б (тетрагидрофуран-2-ил)-}CH_2OH \xrightarrow{H^{\oplus}} \text{А (дигидропиран)}$$

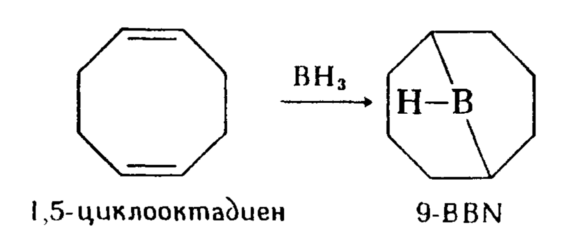
34. Объясните, почему при взаимодействии пропиленоксида с метилмагнийиодидом образуется больше 2-бутанола, чем 2-метил-1-пропанола?

$$\underset{\text{пропиленоксид}}{H_3C(H)C\text{—}CH_2\ (\text{мостик O})} + CH_3MgI \xrightarrow{\text{эфир}} \xrightarrow{H_2O} \text{2-бутанол} > \text{2-метил-1-пропанол}$$

35. Ниже приведена последовательность, в которой возрастает легкость окисления спиртов под действием оксида хрома(VI). Можно ли сделать какие-либо выводы из этих данных?

2-метил-2-пропанол $<$ 3-метил-2-бутанол $<$ 2-бутанол $<$ 2-метил-1-пропанол $<$ 1-бутанол

36. Гидроборирующий агент, известный как 9-BBN, получают взаимодействием 1,5-циклооктадиена с дибораном.



Какой алкен (триен) следует ввести в реакцию гидроборирования — карбонилирования — окисления, чтобы получить спирт, изображенный ниже?

OH

37. Оксетан можно синтезировать по приведенной ниже схеме. Предложите механизм для каждой стадии

$$HO(CH_2)_3OH \xrightarrow{HCl} Cl(CH_2)_3OH \xrightarrow{CH_3COCl} Cl(CH_2)_3O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_3 \xrightarrow{OH^{\ominus}/H_2O}$$

$$\rightarrow HO(CH_2)_3O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_3 \xrightarrow{OH^{\ominus}} \begin{array}{l} CH_2-O \\ | \quad\;\; | \\ CH_2-CH_2 \end{array}$$

оксетан

38. Эфиры кремневой кислоты $(RO)_4Si$ гидролизуются водой, образуя кремневую кислоту и спирт. Эта реакция может рассматриваться как S_N2-замещение воды кремнием или алкильной группой. Как можно различить эти два пути реакции?

$$(RO)_4Si + 4H_2O \rightarrow 4ROH + Si(OH)_4$$

эфир кремневой кислоты

$$Si(OH)_4 \rightarrow SiO_2 + 2H_2O$$

39. Оксид триметиламина реагирует с *втор*-бутилтозилатом, образуя 2-бутанон и триметиламин. Какой механизм можно предположить для этой реакции (она представлена ниже)?

$$\underset{OSO_2-C_6H_4-CH_3}{\overset{}{CH_3\underset{|}{C}HCH_2CH_3}} + (CH_3)_3\overset{\oplus}{N}-\overset{\ominus}{O} \rightarrow CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_2CH_3 + (CH_3)_3N$$

втор-бутилтозилат; оксид триметиламина; 2-бутанон; триметиламин

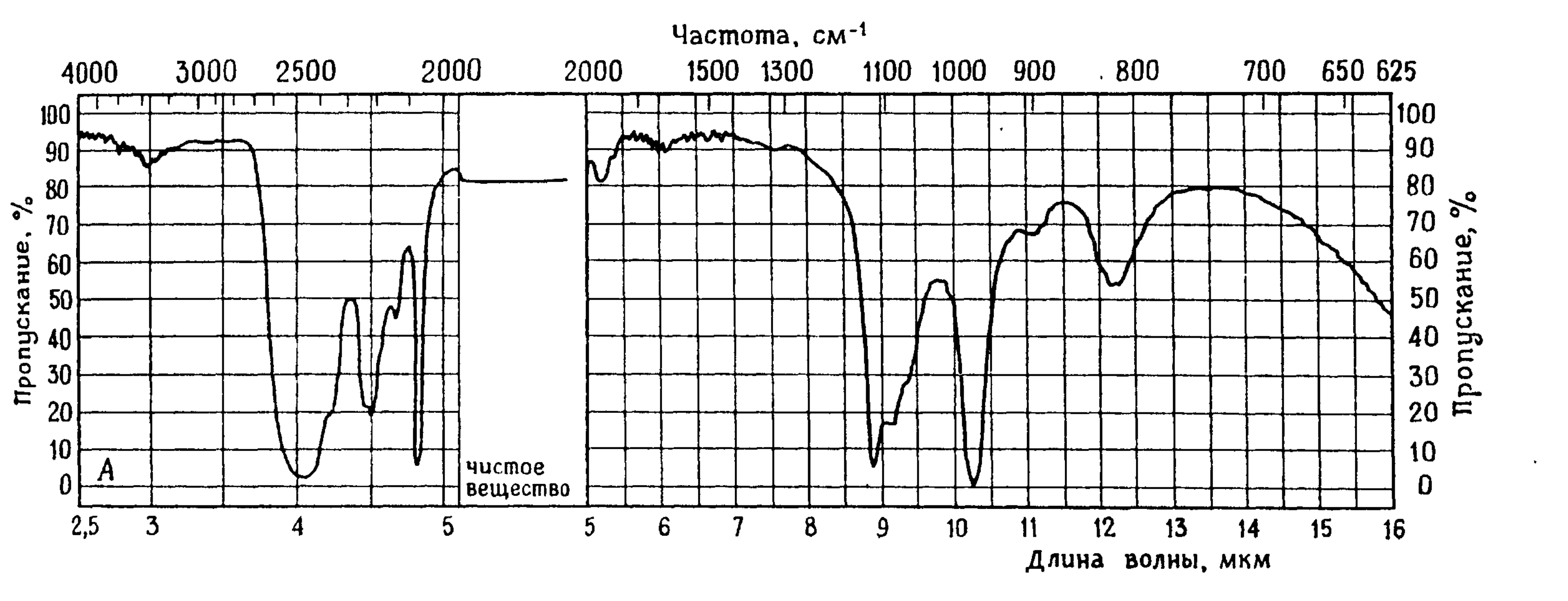
*40**. При реакции *трет*-бутилового спирта с хлором в присутствии едкого натра образуется *трет*-бутилгипохлорит $(CH_3)_3COCl$, ценный хлорирующий агент. Как можно доказать, что продукт реакции не является 1-хлор-2-метил-2-пропанолом? Энергия связи RO—Cl примерно 52 ккал/моль. По данным энергии связи определите, что является энергетически более предпочтительным — хлорирование по атому углерода (с образованием 1-хлор-2-метил-2-пропанола) или по атому кислорода (с образованием *трет*-бутилгипохлорита)?

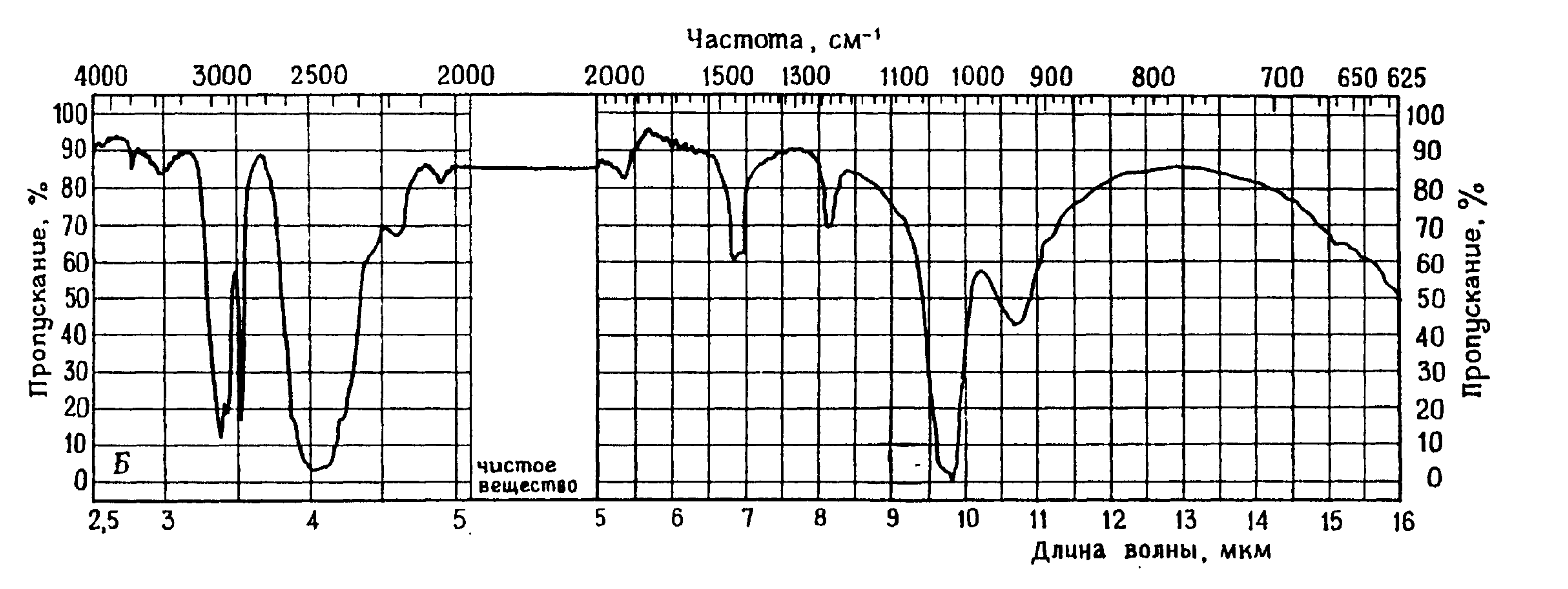
*41**. Ацетон $(CH_3)_2C{=}O$ реагирует с ацетиленом в присутствии амида натрия, образуя после обработки соединение А, которое реагирует с Br_2 и $KMnO_4$, но не реагирует с $NaBH_4$. Далее А реагирует со смесью сульфата ртути, воды и серной кислоты, образуя продукт Б, формула которого $C_5H_{10}O_2$. Соединение Б реагирует с $NaBH_4$, но не реагирует с $KMnO_4$. Спектр ЯМР соединения Б, снятый в d_6-ДМСО, содержит три синглета в соотношении 6Н:3Н:1Н. Определите продукты А и Б.

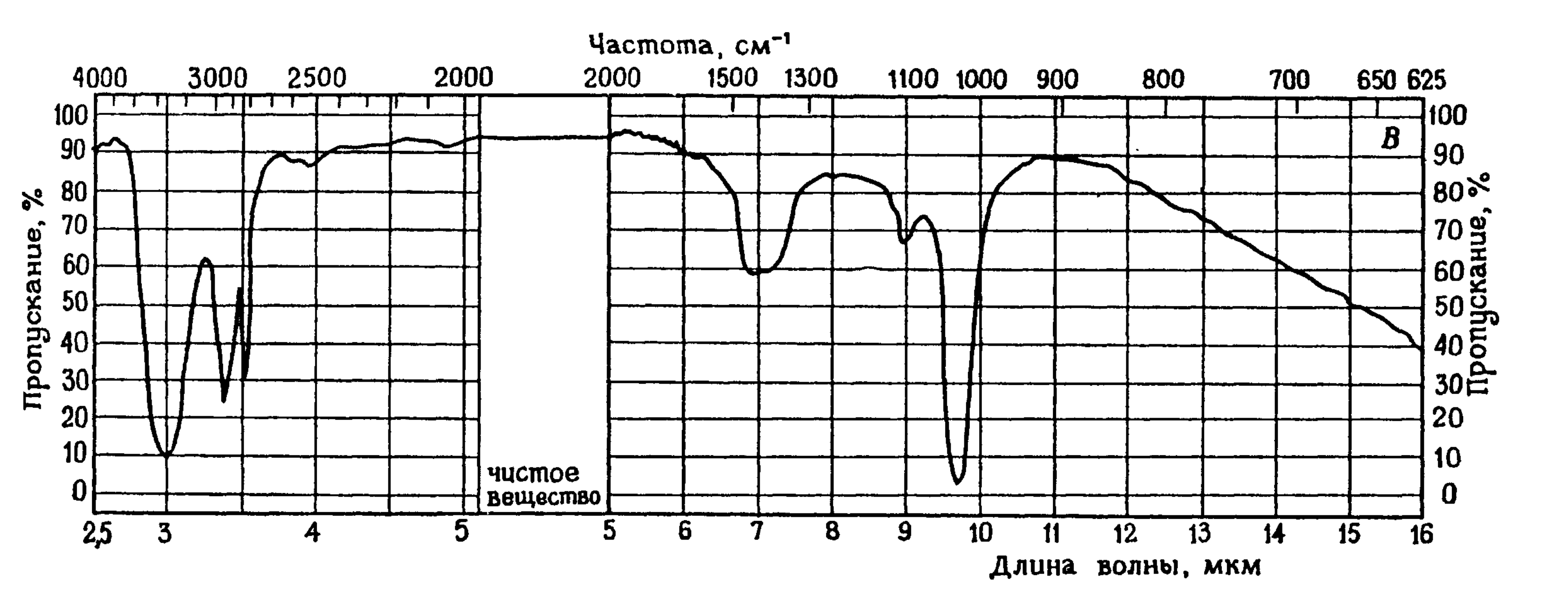
*42**. Нарисуйте ЯМР-спектры этанола а) в чистом d_6-ДМСО и б) в d_6-ДМСО, содержащем D_2O. Чем они отличаются?

* Решение этой задачи требует знания спектроскопии.

*43**. Ниже представлены ИК-спектры CH_3OH (*А*), CH_3OD (*Б*) и CD_3OD (*В*). Определите, к какому соединению относится каждый спектр, сделав максимальное число отнесений.







*44**. При брожении пшеницы образуется этанол, а в качестве побочных продуктов — сивушное масло различного состава, обычно богатое спиртами C_5. Поскольку сивушное масло довольно токсично, его не должно быть в спиртах, идущих для приготовления

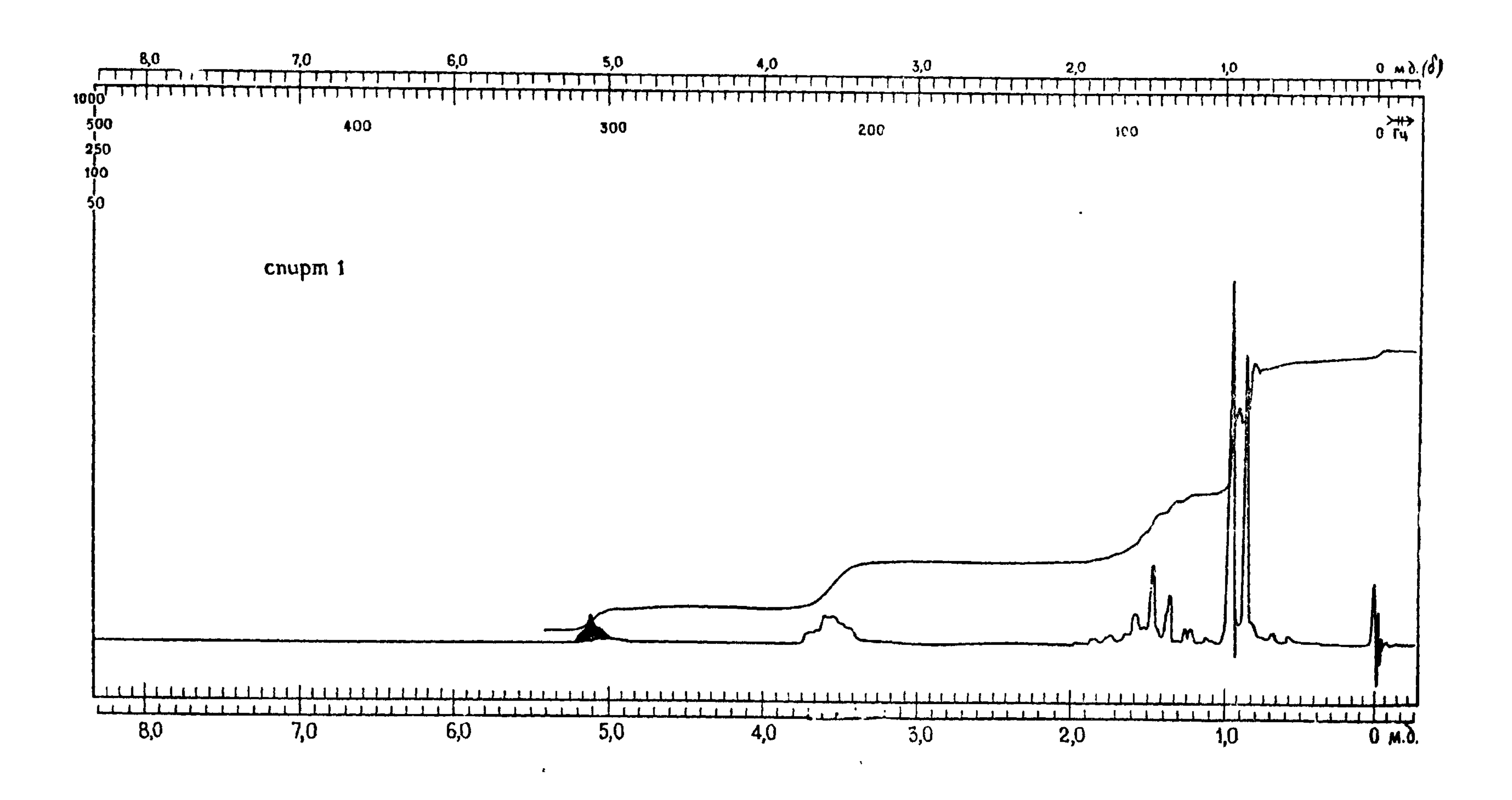
---

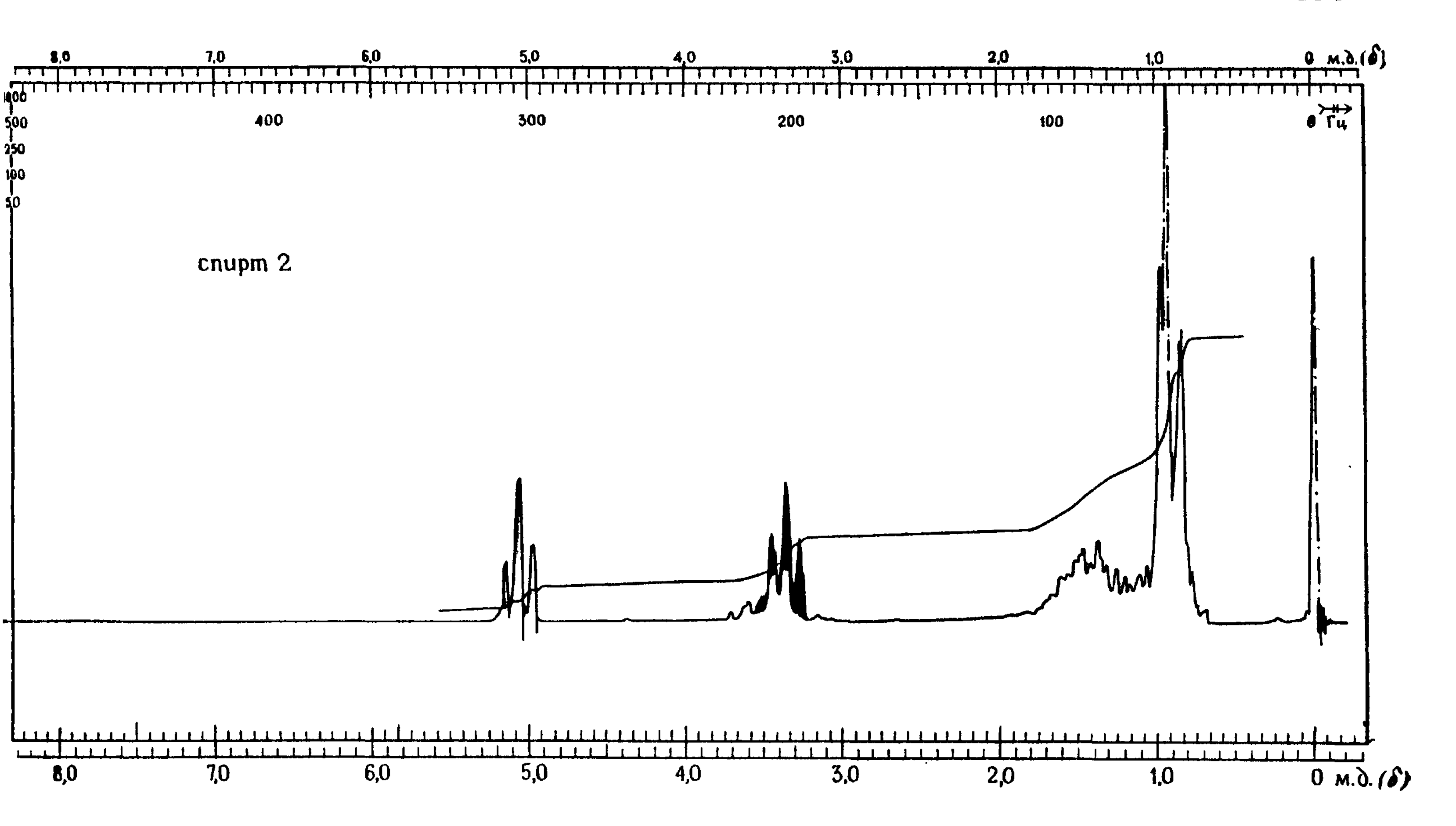
* Решение этой задачи требует знания спектроскопии.

напитков. Ниже показаны ЯМР- и ИК-спектры двух основных составных частей сивушного масла. Идентифицируйте по этим спектрам указанные спирты C_5.

Частота, см⁻¹
5000 3000 2500 2000 1500 1300 1200 1100 1000 900 800 700
Пропускание, %
спирт 1
2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15
Длина волны, мкм

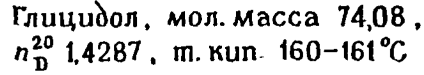
Частота, см⁻¹
4000 3000 2500 2000 2000 1500 1300 1100 1000 900 800 700 650 625
Пропускание, %
спирт 2
чистое вещество
2,5 3 4 5 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16
Длина волны, мкм





*45**. Реакция аллилового спирта с хлорной водой приводит к продукту А ($C_3H_7ClO_2$), а реакция аллилхлорида с тем же реагентом дает продукт Б ($C_3H_6Cl_2O$). При реакции А с едким натром образуется *глицидол* ($C_3H_6O_2$), а Б в тех же условиях дает *эпихлоргидрин* (C_3H_5ClO).

Один моль глицидола реагирует с 1 молем метилмагнийхлорида, образуя несколько продуктов, один из которых метан. Эпихлоргидрин также реагирует с 1 молем метилмаг-



Частота, см⁻¹; Пропускание, %; чистое вещество; Длина волны, мкм

Эпихлоргидрин, мол. масса 92,53, n_D^{20} 1,4361

Частота, см⁻¹; Пропускание, %; чистое вещество; Длина волны, мкм

* Решение этой задачи требует знания спектроскопии.

нийхлорида, но при этом не образуется метан. Ни глицидол, ни эпихлоргидрин не содержат связи $>C{=}O$. а) Предложите структуры для А, Б, глицидола и эпихлоргидрина, основываясь на этих данных. б) Объясните разницу в поведении аллилхлорида и аллилового спирта по отношению к хлорной воде.

ИК-спектры глицидола и эпихлоргидрина представлены ниже. в) Согласуются ли они с вашими выводами?

46*. а) В ЯМР-спектре раствора метанола в $HSO_3F/SbF_5/SO_2$ (смесь очень сильных кислот) при —60 °С наблюдается триплет (4,7δ, 3Н) и квартет (9,4δ, 2Н). В ЯМР-спектре 2-метил-1-пропанола в том же растворителе при —60 °С наблюдаются более сложные сигналы: дублет (1,1δ, 6Н), мультиплет (2,3δ, 1Н), два налагающихся триплета (с общим химическим сдвигом ~4,7δ, 2Н) и отдельный триплет (9,4δ, 2Н). Объясните происхождение всех этих сигналов.

б) Спектр 2-метил-1-пропанола при —30 °С становится идентичным спектру 2-метил-2-пропанола при —60 °С, снятому в том же растворителе. Однако спектр метанола, снятый в той же смеси кислот, не меняется даже при 40 °С. Объясните этот факт.

---

* Решение этой задачи требует знания спектроскопии.

11. ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ, ЭПОКСИДЫ И ДИОЛЫ

11.1. ВВЕДЕНИЕ

Пожалуй, ни в одном из классов соединений зависимость реакционной способности от напряжения цикла в основном состоянии не проявляется столь сильно, как в случае простых эфиров (R—O—R). В целом химия простых эфиров представляет мало интереса. Однако, если эфирный атом кислорода входит в состав трехчленного цикла, такое соединение, называемое эпоксидом (эпоксисоединением), способно вступать в ряд весьма интересных и важных реакций. Различие в поведении эпоксидов и простых эфиров столь велико, что заставляет порой забыть о принадлежности этих соединений к одному и тому же классу.

Кроме того, в этой главе вы познакомитесь с некоторыми реакциями *виц*-диолов — двухатомных спиртов, химия которых тесно связана с химией эпоксидов.

$H_3C—O—CH_3$
диметиловый эфир (симметричный эфир)

$(H_3C)_2C—C(CH_3)_2$ (трехчленный цикл с O)
тетраметилэтиленоксид (эпоксид)

$CH_3CH_2—O—CH_2CH_3$
диэтиловый эфир («эфир»)

$CH_3CH_2—O—CH_3$
метилэтиловый эфир (несимметричный эфир)

цис-2,3-эпоксибутан (*цис*-2-бутеноксид) (эпоксид)

1. Назовите каждое из приведенных ниже соединений:

а) $CH_3OCH_2CH_2CH_3$
б) $H_2C{=}CH—O—CH{=}CH_2$
в) $H_2C{=}CH—CH_2OC{\equiv}CH$
г) $H_2C—C(CH_3)_2$ (цикл через O)
д) (циклогександиол: OH, OH)
е) (метилциклогексеноксид: CH_3, O)

11.2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИОЛОВ И ПРОСТЫХ ЭФИРОВ

ДИОЛЫ (ДВУХАТОМНЫЕ СПИРТЫ). Как мы уже говорили в гл. 10, различия в физических свойствах алканов и спиртов объясняются наличием водородных связей в одноатомных спиртах. Увеличение числа гидроксильных групп приводит к увеличению числа межмолекулярных водородных связей между молекулами спирта; в результате различия между алканами и спиртами будут выражены еще ярче. Например, этан кипит при температуре —89° С, этанол — при 78° С, а 1,2-этандиол (этиленгликоль) — при 198° С (табл. 11-1). Помимо температуры кипения возрастает также вяз-

Таблица 11-1

Физические свойства простых эфиров, эпоксидов и диолов

Соединение	Структура	Т. кип., °С	Т. пл., °С
Диметиловый эфир	CH_3OCH_3	—24	—140
Диэтиловый эфир	$C_2H_5OC_2H_5$	35	—116
Ди-*н*-пропиловый эфир	$CH_3CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_3$	90	—122
Диизопропиловый эфир	$(CH_3)_2CHOCH(CH_3)_2$	69	—60
Ди-*н*-бутиловый эфир	$CH_3(CH_2)_3O(CH_2)_3CH_3$	143	—98
Тетрагидрофуран	$(CH_2)_4O$	66	—108
Эпоксиэтан	$CH_2—CH_2$ (мостик O)	11	—112
Эпоксипропан	$CH_2—CHCH_3$ (мостик O)	34	
1,2-Эпоксибутан	$CH_2—CHCH_2CH_3$ (мостик O)	63	
цис-2,3-Эпоксибутан	H, O, H; C—C; CH_3, CH_3	59	—80
транс-2,3-Эпоксибутан	CH_3, O, H; C—C; H, CH_3	54	—85
1,2-Этандиол	$HOCH_2CH_2OH$	198	—13
1,2-Пропандиол	$HOCH_2CH(OH)CH_3$	187	
1,3-Пропандиол	$HOCH_2CH_2CH_2OH$	214	—30
1,2-Бутандиол	$HOCH_2CH(OH)CH_2CH_3$	192	
1,3-Бутандиол	$HOCH_2CH_2CH(OH)CH_3$	215	
1,4-Бутандиол	$HO(CH_2)_4OH$	230	19
мезо-2,3-Бутандиол	$CH_3CH(OH)CH(CH_3)OH$	182	34
D,L-2,3-Бутандиол	$CH_3CH(OH)CH(CH_3)OH$	177	8

кость, причем этан обладает высокой «текучестью», а вязкость этанола такая же, как воды, однако этиленгликоль отличается значительной вязкостью.

Более высокие температура кипения и вязкость этиленгликоля обусловлены наличием сложной системы водородных связей, которые образуются между его молекулами, содержащими по два гидроксила. Поэтому чистый этиленгликоль несколько напоминает полимер:

$$H-O-CH_2CH_2-O-H\cdots\overset{H}{\overset{|}{O}}-CH_2CH_2-O-H\cdots\overset{H}{\overset{|}{O}}-CH_2CH_2-\overset{H}{\overset{|}{O}}\cdots H-$$

этиленгликоль

Двухатомные спирты гораздо лучше растворяются в воде, чем их одноатомные аналоги, так как между молекулами воды и диола может образоваться больше водородных связей.

$$H_2O\cdots HOCH_2CH_2OH\cdots OH_2$$

ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ. На практических занятиях по органической химии студенты быстро узнают, что диэтиловый эфир (обычно его называют эфиром) не смешивается с водой, служит хорошим растворителем для органических соединений и чрезвычайно легко воспламеняется. Из этих сведений абсолютно правильными можно считать лишь последние два. Если встряхивать вместе эфир и воду, как при экстракции, а затем отделить слой эфира, он будет содержать около 7% воды (табл. 10-1 из разд. 10.2). Вот почему эфирный экстракт вещества из водной фазы сначала высушивают и только после этого отгоняют эфир (разд. 11.4). Следует отметить, что *н*-бутиловый спирт и диэтиловый эфир одинаково растворимы в воде.

Почему эфир частично смешивается с водой? Несвязанные электроны эфирного атома кислорода являются хорошими акцепторами водородных связей; образование водородных связей между молекулами диэтилового эфира и воды способствует их взаимному частичному растворению. Диоксан, точнее, 1,4-диоксан содержит два эфирных атома кислорода на четыре атома углерода; он образует достаточно большое число водородных связей с водой и может поэтому смешиваться с ней в любых отношениях. В тетрагидрофуране (ТГФ), так же как в диэтиловом эфире, на четыре атома углерода приходится только один атом кислорода. Однако алкильные группы тетрагидрофурана «связаны» в циклическую структуру, что делает его кислородный атом более «открытым» по сравнению с атомом кислорода в молекуле диэтилового эфира. По этой причине тетрагидрофуран легче образует водородные связи с водой и, подобно диоксану, смешивается с ней в любых отношениях. Возрастающая способность воды растворяться в этих эфирах соответствует повышению их способности стабилизировать реактивы Гриньяра.

$$CH_3CH_2-O-CH_2CH_3$$
диэтиловый эфир (3-оксапентан)

$$O(CH_2-CH_2)_2O$$
1,4-диоксан (1,4-диоксациклогексан)

$$H_2C-CH_2,\ H_2C\ \ CH_2,\ O$$
тетрагидрофуран (оксациклопентан)

Почему соединения с ковалентными связями хорошо растворяются в диэтиловом эфире? Во-первых, между молекулами диэтилового эфира не существует водородных связей. Поэтому не требуется большого количества энергии для разрыва этих связей с тем, чтобы эфир получил возможность сольватировать другое соединение. Во-вторых, связи С—О в эфире являются полярными, что позволяет им эффективно сольватировать полярные функ-

циональные группы. Наконец, эфирный атом кислорода легко отдает пару электронов (является основанием Льюиса) таким акцепторам электронов, как, например, галогенсодержащие соединения бора и алюминия (кислоты Льюиса). В результате координации между таким галогенидом и эфиром происходит растворение.

$$\delta+\ (C_2H_5)_2O\delta-$$

дипольная природа эфира

$$(C_2H_5)_2\overset{\oplus}{O}-\overset{\ominus}{B}F_3$$

координационный комплекс между эфиром (основанием Льюиса) и трифторидом бора (кислотой Льюиса)

Напомним (разд. 8.5), что растворы диборана в ТГФ содержат следующие частицы:

$$C_4H_8O^{\oplus}-B^{\ominus}H_3$$

Почему эфир так легко воспламеняется? Ответить на этот вопрос чрезвычайно трудно, так как мы очень мало знаем о химии горения, химии взрывов и т. п. Существует так называемая точка воспламенения — минимальная температура, которую должно достигнуть данное вещество, чтобы загореться, если его подожечь. Так вот, точка воспламенения эфира ниже, чем у бензина и большинства растворителей, которые применяются в лаборатории: диэтиловый эфир —49° С, бензин (октановое число 100) —38° С, бензол 11° С и этиловый спирт 13° С.

11.3. СИНТЕЗ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ

Существуют три основных способа получения простых эфиров. Первый из них — синтез эфиров по Вильямсону — представляет собой S_N2-реакцию с участием алкокси-аниона и алкилирующего агента:

$$R-O^{\ominus}+R'-L \xrightarrow{S_N2} R-O-R'+L^{\ominus}$$

Многие простые эфиры можно получить при помощи одной из двух альтернативных реакций S_N2:

$$\left.\begin{matrix} CH_3I+CH_3CH_2O^{\ominus}Na^{\oplus} \\ H_3CO^{\ominus}Na^{\oplus}+CH_3CH_2I \end{matrix}\right] \rightarrow CH_3OCH_2CH_3+NaI \quad S_N2$$

Однако, если нуклеофил будет также сильным основанием, например $(CH_3)_3CO^{\ominus}$, или если субстрат пространственно затруднен, вследствие чего он отличается пониженной реакционной способностью, например $(CH_3)_3CBr$, далеко не всякий синтез станет возможным.

$$CH_3I+(CH_3)_3CO^{\ominus}K^{\oplus} \rightarrow (CH_3)_3COCH_3+KI \quad S_N2$$

метил-*трет*-бутиловый эфир

$$CH_3O^{\ominus}K^{\oplus}+(CH_3)_3CBr \rightarrow CH_3OH+(CH_3)_2C=CH_2+KBr \quad E2$$

Поскольку S_N2-реакции идут с большим трудом в случае атомов углерода в состоянии sp^2-гибридизации, простые эфиры типа $C_{sp^3}-O-C_{sp^2}$ можно получить только одним способом. Примером может служить синтез

метилфенилового эфира:

$$CH_3O^{\ominus}Na^{\oplus} + C_6H_5I \xrightarrow{75^\circ C} \text{реакция не идет}$$

$$CH_3I + C_6H_5O^{\ominus}Na^{\oplus} \xrightarrow{25^\circ C} C_6H_5{-}O{-}CH_3 + NaI$$

метилфениловый эфир (анизол)

АЛКОКСИМЕРКУРИРОВАНИЕ — ДЕМЕРКУРИРОВАНИЕ. Второй и, пожалуй, наиболее распространенный способ получения простых эфиров представляет собой алкоксимеркурирование — демеркурирование. Эта последовательность реакций напоминает гидратацию алкенов по правилу Марковникова посредством оксимеркурирования — демеркурирования (разд. 10.4 и задача 11 в гл. 10). Основное различие между этими двумя схемами (вполне логичное, если рассматривать спирт как органическое производное воды) состоит в том, что в случае алкоксимеркурирования соль двухвалентной ртути реагирует с алкеном в спиртовом растворе, а не в водном.

Общая схема реакции:

$$>C{=}C< + Hg^{2\oplus}(CH_3CO_2^{\ominus})_2 + ROH \longrightarrow -\underset{OR}{C}-\underset{HgOC(O)CH_3}{C}- \xrightarrow{NaBH_4} -\underset{OR}{C}-\underset{H}{C}-$$

Примеры:

$$(CH_3CH_2)(CH_3)C{=}CH_2 \xrightarrow[\text{б) } NaBH_4]{\text{а) } Hg(OAc)_2/CH_3OH} CH_3CH_2{-}C(CH_3)(OCH_3){-}CH_3 \quad (100\%)$$

2-метокси-2-метилбутан

$$CH_3(CH_2)_3(H)C{=}CH_2 \xrightarrow[\text{б) } NaBH_4]{\text{а) } Hg(OAc)_2/C_2H_5OH} CH_3(CH_2)_3{-}CH(OC_2H_5){-}CH_3 \quad (98\%)$$

2-этоксигексан

$$CH_3{-}C(CH_3)_2{-}CH{=}CH_2 + CH_3CH_2OH \xrightarrow{Hg(CH_3CO_2)_2} \xrightarrow{NaBH_4} CH_3{-}C(CH_3)_2{-}CH(OC_2H_5){-}CH_3$$

3-этокси-2,2-диметилбутан

При использовании третичных спиртов лучшие результаты дает применение трифторацетата ртути $Hg^{2\oplus}(CF_3CO_2^{\ominus})_2$:

$$CH_3(CH_2)_3CH{=}CH_2 \xrightarrow[\text{б) } NaBH_4]{\text{а) } Hg(OCCF_3)_2/\textit{трет}\text{-}C_4H_9OH} CH_3(CH_2)_3{-}C(CH_3)(H){-}OC(CH_3)_3$$

2-*трет*-бутоксигексан

Этот процесс, как и оксимеркурирование — демеркурирование, приводит к присоединению по двойной связи несимметричного алкена по правилу Марковникова.

Механизм этого процесса подобен механизму оксимеркурирования. (Если вы его забыли — повторите!) Разница состоит лишь в том, что промежуточный катион атакуется молекулой спирта, а не воды *.

$$\underset{\text{R}}{\text{H}}\!\!>\!\text{C}(\leftarrow\overset{\text{CH}_3}{\underset{}{\text{O}}}\text{H})\text{—C}\!<\!\underset{\text{H}}{\text{H}} \text{ (Hg—OAc)}^{\oplus} \longrightarrow \text{H—C(R)(}\overset{\oplus}{\text{O}}\text{(CH}_3\text{)H)—C(H)(H)HgOAc} \xrightarrow{-\text{H}^{\oplus}} \text{H—C(R)(OCH}_3\text{)—C(H)(H)HgOAc} \xrightarrow{\text{NaBH}_4} \text{R—C(OCH}_3\text{)(H)—C(H)(H)—H}$$

Из предшествующих примеров видно, что выходы продуктов реакции весьма высоки, и побочные продукты не образуются в сколько-нибудь заметных количествах, т. е. процесс протекает без перегруппировок.

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНАЯ ДЕГИДРАТАЦИЯ СПИРТОВ. Третий распространенный способ получения простых эфиров, позволяющий синтезировать только симметричные эфиры, состоит в дегидратации двух молекул спирта в присутствии кислоты:

$$2\text{ROH} \xrightarrow{\text{кислота}} \text{R—O—R} + \text{H}_2\text{O}$$

Образование эфира в результате межмолекулярной дегидратации служит примером нуклеофильной атаки на протонированный по гидроксилу спирт другой молекулой спирта.

$$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftarrows \text{CH}_3\text{CH}_2\overset{\oplus}{\text{O}}\text{H}_2 \quad \text{HSO}_4^{\ominus}$$

$$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{—}\overset{\oplus}{\text{O}}\text{H}_2 \ (+\ \text{H—O—CH}_2\text{CH}_3) \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{—}\underset{\text{H}}{\overset{\oplus}{\text{O}}}\text{—CH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftarrows (\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^{\oplus}$$

При взаимодействии *трет*-бутилового спирта с серной кислотой не удается выделить ди-*трет*-бутиловый эфир. Это не означает, что данный эфир не образуется; *тем не менее выделить его не удается!* По-видимому, возникает протонированная оксониевая соль эфира, но она значительно менее устойчива, чем *трет*-бутил-катион. Этот катион может превращаться в *трет*-бутилсерную кислоту и полиизобутилен, чем и объясняется образование основного продукта реакции. (Полимеризация изобутилена обсуждалась в разд. 8.8.)

$$(\text{CH}_3)_3\text{COH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftarrows (\text{CH}_3)_3\text{C}\overset{\oplus}{\text{O}}\text{H}_2 \quad \text{HSO}_4^{\ominus}$$

$$(\text{CH}_3)_3\text{C}\overset{\oplus}{\text{O}}\text{H}_2 \rightleftarrows (\text{CH}_3)_3\text{C}^{\oplus} + \text{H}_2\text{O}$$

$$(\text{CH}_3)_3\text{C}^{\oplus} + \text{HO—C(CH}_3)_3 \rightleftarrows \underset{\text{O-протонированный ди-}\textit{трет}\text{-бутиловый эфир}}{(\text{CH}_3)_3\text{C—}\underset{}{\overset{\text{H}}{\text{O}^{\oplus}}}\text{—C(CH}_3)_3} \underset{}{\overset{-\text{H}^{\oplus}}{\rightleftarrows}} \underset{\text{ди-}\textit{трет}\text{-бутиловый эфир}}{[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{O}}$$

$$\underset{\downarrow \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ полиизобутилен}}{\text{CH}_2\text{=C(CH}_3)_2} \overset{-\text{H}^{\oplus}}{\rightleftarrows} (\text{CH}_3)_3\text{C}^{\oplus} \overset{\text{H}_2\text{SO}_4}{\rightleftarrows} \underset{\textit{трет}\text{-бутилсерная кислота}}{(\text{CH}_3)_3\text{C—OSO}_2\text{OH}} + \text{H}^{\oplus}$$

---

* Этот тип реакций рассматривался в задаче 11, гл. 10.

2. Напишите реакции синтеза каждого из представленных ниже соединений, используя в качестве органических исходных продуктов только алкены и другие необходимые неорганические реагенты.

а) диэтиловый эфир
б) изопропил-2-гексиловый эфир
в) диметиловый эфир
г) циклопентилциклогексиловый эфир
д) этил-*трет*-бутиловый эфир

Межмолекулярная дегидратация спиртов происходит также при их нагревании в присутствии Al_2O_3, причем при более высокой температуре опять идет конкурентная реакция отщепления.

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{Al_2O_3} \begin{cases} \xrightarrow{375°C} H_2C{=}CH_2 + H_2O \\ \xrightarrow{300°C} CH_3CH_2OCH_2CH_3 + H_2O \end{cases}$$

11.4. РЕАКЦИИ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ

Простые эфиры обычно не вступают в ионные реакции (например, S_N1, S_N2, E1 и E2). Они не реагируют с основаниями, такими, как гидроксид-ион. Пожалуй, наиболее важной реакцией простых эфиров является их расщепление под действием кислоты, причем промежуточным реакционноспособным продуктом служит O-протонированный эфир. Чаще всего в этих реакциях на эфир действуют иодистоводородной кислотой (водным раствором иодистого водорода).

$$CH_3OCH_3 + HI \rightleftarrows CH_3{-}\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{O}}{}^{\oplus}{-}CH_3I^{\ominus} \xrightarrow{S_N2} CH_3OH + CH_3I \quad \text{расщепление эфира}$$

Показанное выше расщепление диметилового эфира представляет собой S_N2-реакцию. Однако другие эфиры могут расщепляться также и по механизму S_N1. Механизм реакции определяет, какая часть несимметричного эфира превратится в галогенид, а какая станет спиртом. Чтобы вам было ясно, о чем идет речь, рассмотрите приведенные ниже примеры:

$$CH_3{-}O{-}C_6H_5 \xrightarrow[S_N2]{HI} CH_3{-}I + HO{-}C_6H_5,$$

$$\text{но не } I{-}C_6H_5 \text{ и } CH_3{-}OH$$

$$(CH_3)_3C{-}O{-}C_6H_5 \xrightarrow[S_N1]{HI} (CH_3)_3C{-}I + HO{-}C_6H_5, \text{ но не } I{-}C_6H_5 \text{ и } (CH_3)_3C{-}OH$$

$$(CH_3)_3C{-}O{-}CH_2CH_3 \xrightarrow[S_N1]{HBr} (CH_3)_3C{-}Br + HO{-}CH_2CH_3,$$

$$\text{но не } Br{-}CH_2CH_3 \text{ и } (CH_3)_3C{-}OH$$

3. Назовите продукты, которые образуются в результате взаимодействия соединений, приведенных в задаче 2, с иодистоводородной кислотой. Расщепление эфиров можно провести с избытком HI. Как это отразится на продуктах реакции?

ПЕРОКСИДЫ. Простые эфиры легко окисляются на воздухе, давая гидропероксиды и продукты дальнейшего окисления. Это свойство наиболее ярко выражено у диизопропилового эфира. Образующиеся пероксиды *не-*

устойчивы, легко взрываются и требуют большой осторожности при работе с ними. Будучи менее летучими по сравнению с исходными эфирами, пероксиды не отгоняются вместе с эфирами, а остаются в колбе. Вот почему простые эфиры никогда не следует отгонять досуха, иначе может произойти взрыв. Если требуется очистить эфир, его обычно обрабатывают сначала алюмогидридом лития — восстановителем, который разрушает воду и пероксид, и только после этого перегоняют *. Эфиры, свободные от пероксидов, хранят, как правило, над металлическим натрием или гидридом кальция.

$$(CH_3)_2CH{-}O{-}CH(CH_3)_2 \xrightarrow{O_2} H{-}O{-}O{-}C(CH_3)_2{-}O{-}CH(CH_3)_2$$

диизопропиловый эфир — пероксид диизопропилового эфира

11.5. СИНТЕЗ ЭПОКСИДОВ

ЭПОКСИДИРОВАНИЕ. Эпоксид можно получить прямым окислением алкена. В качестве окислителей в этой реакции *эпоксидирования* используют обычно надкислоты.

Общая схема реакции:

$$>C{=}C< + RCO_3H \longrightarrow >C\overset{O}{—}C< + RCO_2H$$

Примеры:

$$\text{циклогексен} + C_6H_5C(=O){-}O{-}O{-}H \xrightarrow[25^\circ C]{CH_2Cl_2} \text{циклогексеноксид} + C_6H_5CO_2H$$

циклогексен — надбензойная кислота — циклогексеноксид — бензойная кислота

Было предложено несколько механизмов эпоксидирования. Возможно, что все они находятся в зависимости от природы надкислоты и алкена. Ниже показан механизм, который, по-видимому, встречается в большинстве реакций эпоксидирования.

$$R{-}C(=O){-}O{-}O{-}H + >C{=}C< \longrightarrow R{-}C(=O){-}O{-}H + >C\overset{O}{—}C<$$

надкислота — эпоксид

Поскольку обе углерод-кислородные связи в эпоксиде возникают одновременно, как видно из приведенного выше механизма, эпоксид имеет ту же конфигурацию, что и алкен. Иными словами, из *цис*-алкенов образуются *цис*-эпоксиды, а из *транс*-алкенов — *транс*-эпоксиды. Это окисление протекает стереоспецифично. Эпоксидирование является примером *цис*-присоеди-

* Обработка эфиров, содержащих большое количество пероксидов, алюмогидридом лития или щелочью может вызвать сильный взрыв вследствие большой экзотермичности процесса.— *Прим. ред.*

нения по двойной связи.

$$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7CH_2OH \text{ (цис)} + CH_3CO_3H \xrightarrow{25^\circ C}$$

надуксусная кислота

цис-9,10-эпокси-1-октадеканол

$$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7CH_2OH \text{ (транс)} + CH_3CO_3H \xrightarrow{25^\circ C}$$

транс-9,10-эпокси-1-октадеканол

Наличие электронодонорных групп при двойной связи способствуют эпоксидированию, а электроноакцепторные группы замедляют эту реакцию. Например, три- и тетраалкилированные двойные связи эпоксидируются быстрее, чем моно- или диалкилированные. Как правило, несимметричные циклоалкены окисляются предпочтительно с менее пространственно затрудненной стороны двойной связи.

$$\xrightarrow{C_6H_5CO_3H}$$

4-метилциклопентен 24% 76%

Этиленоксид, имеющий наибольшее промышленное значение, получают каталитическим окислением этилена воздухом:

$$2CH_2{=}CH_2 + O_2 \xrightarrow[250^\circ C]{\text{катализатор Ag}} 2\ H_2C{-}CH_2 \text{ (с мостиком O)}$$

этиленоксид

ДЕГИДРОГАЛОГЕНИРОВАНИЕ ГАЛОГЕНГИДРИНОВ. Следует напомнить, что присоединение хлора к алкену происходит в две стадии: на первой стадии образуется катион, который на второй стадии присоединяет хлорид-ион с образованием конечного дихлорида:

$$>C{=}C< + Cl_2 \longrightarrow Cl{-}C{-}C^{\oplus} \xrightarrow{Cl^{\ominus}} Cl{-}C{-}C{-}Cl$$

Но что произойдет, если промежуточный катион будет атакован другим нуклеофилом? Как правило, присоединение проводят в условиях, исключающих большую концентрацию конкурентноспособного нуклеофила (Cl_2/CCl_4). Однако, если хлорирование проводить в водном растворе, вода может выступить в качестве нуклеофила и присоединиться к катиону. Это приведет к образованию *хлоргидрина* в качестве продукта реакции.

$$>C{=}C< \xrightarrow{Cl_2} Cl{-}C{-}C^{\oplus}$$

$$Cl{-}C{-}C^{\oplus} + OH_2 \longrightarrow Cl{-}C{-}C{-}\overset{\oplus}{O}H_2 \xrightarrow{-H^{\oplus}} Cl{-}C{-}C{-}OH$$

хлоргидрин

Эту реакцию можно представить как присоединение элементов хлорноватистой кислоты HOCl по двойной связи:

$$>C=C< \xrightarrow{HOCl} HO-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-Cl$$

Хлоргидрин реагирует с основанием, образуя эпоксид. Этот процесс является примером синтеза эфиров по Вильямсону. Первой стадией такого синтеза эпоксидов является превращение спирта в алкоголят-ион.

$$Cl-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-OH \xrightarrow{\text{основание}} Cl-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-O^{\ominus}$$

На второй стадии алкоголят-ион выступает как нуклеофил, замещая хлор с образованием эпоксида:

$$Cl-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-O^{\ominus} \xrightarrow{-Cl^{\ominus}} >C\underset{O}{—}C<$$

Ниже в качестве примера приведен синтез пропиленоксида:

$$CH_3-CH=CH_2 + Cl_2 + H_2O \rightarrow CH_3-\underset{OH}{CH}-CH_2Cl \xrightarrow{Ca(OH)_2} CH_3-\underset{O^{\ominus}}{CH}-CH_2-Cl \xrightarrow{-Cl^{\ominus}} CH_3-CH\underset{O}{—}CH_2$$

1-хлор-2-пропанол (*хлоргидрин*)

пропиленоксид

Стереохимические ограничения, налагаемые на *превращение хлоргидрина в эпоксид*, показаны ниже на примере реакций *цис*- и *транс*-2-хлорциклогексанолов с основаниями: эпоксид образуется только из *транс*-изомера. Для того чтобы произошла атака с тыла, необходима диаксиальная геометрия, а ею обладает только *транс*-изомер.

транс-2-хлорциклогексанол $\rightleftarrows$ $\xrightarrow{OH^{\ominus}}$ $\xrightarrow{S_N2}$ циклогексеноксид

Из диастереомерного *цис*-изомера получается в результате внутримолекулярного гидридного сдвига циклогексанон:

цис-2-хлорциклогексанол $\xrightarrow{OH^{\ominus}}$ $\rightarrow$ циклогексанон $+ Cl^{\ominus}$

Эпоксидирование циклоалкенов с помощью надкислот было рассмотрено выше в этом разделе. Эта реакция приводит к эпоксиду с атомом кис-

лорода с менее экранированной стороны циклической системы. Эпоксид с атомом кислорода на более экранированной стороне двойной связи можно синтезировать через хлоргидрин с последующим проведением реакции Вильямсона. Полученный в результате эпоксид будет иметь иное пространственное строение, чем в случае прямого эпоксидирования, поскольку первоначально образующийся катион наименее пространственно затруднен.

---

4. Нарисуйте структурные формулы эпоксидов, образующихся в результате эпоксидирования следующих соединений:

а) 1-гексен
б) 2-гексен
в) 3-гексен
г) (R)-3-метилциклопентен
д) (Z)-(2R,5R)-2,5-дихлор-3-гексен

11.6. РЕАКЦИИ ЭПОКСИДОВ

В этом разделе вы познакомитесь с реакциями раскрытия цикла и восстановления эпоксидов.

РЕАКЦИИ РАСКРЫТИЯ ЦИКЛА. В отличие от обычных простых эфиров эпоксиды легко вступают в реакции нуклеофильного замещения, в результате которых разрывается связь углерод — кислород. В нейтральных или щелочных условиях всегда идет реакция типа S_N2, о чем свидетельствует как кинетика раскрытия цикла, так и стереоспецифичность процесса. Например, раскрытие кольца циклопентеноксида под действием метилат-иона дает только *транс*-2-метоксициклопентанол.

циклопентеноксид

транс-2-метоксициклопентанол

Аналогичная реакция раскрытия кольца эпоксида под действием гидроксид-иона приводит к 1,2-диолам. В качестве примера приведем раскрытие кольца пропиленоксида:

Стереохимию раскрытия эпоксидного цикла можно изучить на примере реакции циклопентеноксида с гидроксид-ионом. Как и при использовании

метилат-иона, эта реакция приводит к продукту *транс*-присоединения.

циклопентеноксид (H, H; *а*, *б*) $\xrightarrow[S_N2]{OH^\ominus}$

атака по *а* → (H, $^\ominus$O; HO, H) $\xrightarrow{\text{разб. } H_3O^\oplus}$ (H, HO; HO, H)

атака по *б* → ($O^\ominus$, H; H, OH) $\xrightarrow{\text{разб. } H_3O^\oplus}$ (OH, H; H, OH)

энантиомеры

транс-циклопентан-1,2-диол

Мы видим, что последовательность в реакции алкен $\xrightarrow{RCO_3H}$ эпоксид $\xrightarrow{OH^\ominus}$ 1,2-диол приводит к *транс*-присоединению двух гидроксильных групп по двойной связи. Она комплементарна реакции алкен $\xrightarrow[OH^\ominus]{MnO_4^\ominus}$ 1,2-диол, которая приводит к *цис*-присоединению двух гидроксильных групп по двойной связи. Это показано ниже на примере изомерных 2-бутенов:

транс-2-бутен (H(H₃C)C=C(CH₃)H):

$\xrightarrow[OH^\ominus]{MnO^\ominus}$ D,L-CH_3—C(HO)(H)—C(H)(OH)—CH_3

а) RCO_3H; б) $OH^\ominus$; в) $H_3O^\oplus$ → *мезо*-CH_3—C(HO)(H)—C(OH)(H)—CH_3

цис-2-бутен (H_3C(H)C=C(CH_3)H):

$\xrightarrow[OH^\ominus]{MnO_4^\ominus}$ *мезо*-CH_3—C(HO)(H)—C(OH)(H)—CH_3

а) RCO_3H; б) $OH^\ominus$; в) $H_3O^\oplus$ → D,L-CH_3—C(HO)(H)—C(H)(OH)—CH_3

Реакция S_N2, в результате которой происходит раскрытие цикла, ускоряется, если использовать электрофильный катализатор (обычно протон). На этом основано, например, промышленное получение этиленгликоля из этиленоксида:

$$CH_2\text{–}CH_2(\text{–O–}) \underset{}{\overset{H^\oplus}{\rightleftharpoons}} CH_2\text{–}CH_2(\text{–}\overset{\oplus}{O}H\text{–}) \overset{H_2O}{\rightleftharpoons} HOCH_2CH_2\overset{\oplus}{O}H_2 \overset{H_2O}{\rightleftharpoons} HOCH_2CH_2OH + H_3\overset{\oplus}{O}$$

Ключевой стадией в раскрытии кольца, катализируемом кислотой, является атака воды на протонированный эпоксид:

$$H_2C\text{–}CH_2(\text{–}\overset{\oplus}{O}H\text{–}) + OH_2 \longrightarrow HO\text{–}CH_2\text{–}CH_2\text{–}\overset{\oplus}{O}H_2$$

В данном случае кислота ускоряет S_N2-реакцию раскрытия кольца; но и для S_N1-реакции раскрытия кольца также можно применять кислоту. Механизм раскрытия кольца (S_N1 или S_N2) зависит от природы заместителей при атомах углерода кольца. Если в результате S_N1-реакции раскрытия кольца образуется устойчивый катион, то процесс и пойдет по S_N1-механизму.

Высказанные соображения подтверждаются в приведенном ниже примере. Изобутиленоксид в присутствии метанола и кислоты раскрывается с образованием двух продуктов.

$$(CH_3)_2C\underset{O}{—}CH_2 \xrightarrow[CH_3OH]{H^{\oplus}} CH_3—\underset{OCH_3}{\overset{CH_3}{C}}—CH_2OH > CH_3—\underset{OH}{\overset{CH_3}{C}}—CH_2OCH_3$$

продукт S_N1-реакции продукт S_N2-реакции

Основным продуктом реакции является первичный спирт. Процесс протекает по S_N1-механизму; промежуточный катион подвергается атаке метанолом.

$$(H_3C)_2C\underset{\overset{\oplus}{O}H}{—}CH_2 \longrightarrow CH_3—\overset{CH_3}{\underset{\oplus}{C}}—CH_2OH$$

$$CH_3—\overset{CH_3}{\underset{O(H_3C)H}{\overset{\oplus}{C}}}—CH_2OH \longrightarrow CH_3—\overset{CH_3}{\underset{\overset{\oplus}{O}(H_3C)H}{C}}—CH_2OH \xrightarrow{-H^{\oplus}} CH_3—\overset{CH_3}{\underset{OCH_3}{C}}—CH_2OH$$

Побочным продуктом реакции является третичный спирт, образующийся по S_N2-механизму, когда метанол атакует наименее экранированный углеродный атом кольца:

$$(H_3C)_2C\underset{\overset{\oplus}{O}H}{—}CH_2 + H_3C—O—H \longrightarrow (H_3C)_2C(HO)—CH_2—\overset{\oplus}{O}(H)—CH_3 \xrightarrow{-H^{\oplus}} (H_3C)_2C(HO)—CH_2—O—CH_3$$

Таким образом, раскрытие кольца эпоксида может происходить и по S_N1-, и по S_N2-механизму. Из приведенного примера ясно, что оба механизма конкурируют в данном процессе.

Реакция пропиленоксида с метанолом в присутствии серной кислоты дает 2-метоксипропанол. Образование этого продукта легче всего было бы объяснить тем, что вторичный катион связывается с метанолом. *Однако*

имеются данные, что этот механизм (см. ниже) на самом деле не реализуется.

пропиленоксид

CH_3OH $-H^{\oplus}$

так эта реакция не идет

2-метоксипропанол

Вместо этой S_N1-реакции имеет место процесс с механизмом S_N2, причем метанол атакует наиболее замещенный углеродный атом в кольце. В гл. 5 мы говорили о пространственных затруднениях в отношении процессов типа S_N2; поэтому, прежде чем принять данный механизм, следует объяснить наблюдаемое противоречие. С этой целью представим себе протонированный эпоксид как резонансный гибрид, аналогичный циклическому иону бромония (гл. 8). Тогда локализация положительного заряда на несущем метильную группу углеродном атоме цикла будет выгоднее, чем у того атома углерода в кольце, который связан с двумя атомами водорода. Этот «избыточный» положительный заряд более замещенного углеродного атома кольца притягивает атакующую пару электронов кислородного атома метанола, в результате чего атака направлена на атом С2 пропиленоксида. Таким образом, реакция идет по механизму S_N2, имеющему, однако, существенные черты S_N1-механизма.

наиболее существенные резонансные структуры

быстро $-H^{\oplus}$ (а) → $CH_3CH(OCH_3)CH_2OH$ наблюдаемый продукт реакции

медленно $-H^{\oplus}$ (б) → $CH_3CH(OH)CH_2OCH_3$

Под действием металлорганических соединений (например, реактивов Гриньяра) эпоксиды дают спирты. Впервые эта реакция упоминалась в разд. 10.4. Реакция идет с обращением конфигурации и напоминает процессы типа S_N2. Ее протеканию способствует образование координационного комплекса между «эфирным» атомом кислорода и металлорганическим соединением.

$$\text{H}_3\text{C(H)C(-O-)CH}_2 \xrightarrow[\text{эфир}]{CH_3CH_2MgBr} \xrightarrow{H_2O} CH_3-CH(OH)-CH_2CH_2CH_3 \quad (60\%)$$

Кольцо размыкается также под действием диалкилкупратов лития. Например, действие диметилкупрата лития $Li(CH_3)_2Cu$ на циклогексеноксид приводит к *транс*-2-метилциклогексанолу:

$$CH_3Br + Li \rightarrow \underset{\text{метиллитий}}{CH_3Li} \xrightarrow{Cu_2I_2} \underset{\text{диметилкупрат лития}}{(CH_3)_2CuLi}$$

$$\text{циклогексеноксид} + Li(CH_3)_2Cu \rightarrow \xrightarrow{H_2O} \text{транс-2-метилциклогексанол}$$

---

5. **Назовите продукты, образующиеся в результате реакции этиленоксида со следующими соединениями:**

а) $H_3O^{\oplus}$
б) $OH^{\ominus}/H_2O$, затем $H_3O^{\oplus}$
в) HCl
г) $CH_3S^{\ominus}Na^{\oplus}$
д) $CH_3CH_2CH_2MgBr$, затем $H_3O^{\oplus}$
е) $Li(CH_3)_2Cu$, затем $H_3O^{\oplus}$
ж) $K^{\oplus\ominus}SCN$
з) конц. H_2SO_4
и) $CH_3C{\equiv}C^{\ominus}Na^{\oplus}$

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЭПОКСИДОВ И ОТЩЕПЛЕНИЕ КИСЛОРОДА. Под действием алюмогидрида лития эпоксиды легко восстанавливаются до спиртов. Предпочтительное образование наиболее замещенного карбинола свидетельствует о том, что менее экранированный углеродный атом кольца подвергается S_N2-атаке гидрид-ионом $H^{\ominus}$ или его эквивалентом.

Общая схема реакции:

$$\text{>C—C<(O)} \xrightarrow{LiAlH_4} \xrightarrow{H_2O} \text{—C(OH)—C(H)—}$$

Пример:

$$H_3C(C_2H_5)C—C(H)(CH_3)\ (\text{эпоксид}) \xrightarrow{LiAlD_4} \xrightarrow{H_2O} HO(H_3C)(C_2H_5)C—C(H)(CH_3)(D)$$

Наименее замещенный карбинол получается при восстановлении несимметричного эпоксида дибораном (табл. 10-3):

$$H_3C(CH_3)C—C(H)(CH_3)\ (\text{эпоксид}) \xrightarrow{BH_3} \xrightarrow{H_2O} H_3C—CH(CH_3)—CH(OH)—CH_3$$

Под действием фосфинов, например трифенилфосфина $(C_6H_5)_3P$, эпоксиды отдают кислород, превращаясь в алкены. Реакция начинается с атаки оксиранового кольца фосфином (механизм S_N2). В результате вращения вокруг углерод-углеродной связи и *цис*-отщепления образуется алкен, кон-

фигурация которого противоположна конфигурации исходного эпоксида.

Эта реакция используется для взаимопревращения (E,Z)-изомеров:

---

6. Механизм реакции, в результате которой циклобутеноксид отдает кислород под действием трифенилфосфина, отличается от механизма аналогичной реакции этиленоксида. Почему?

11.7. ПРИРОДНЫЕ ЭПОКСИДЫ

Простые эфиры не представляют особого интереса с точки зрения биохимика. Однако эпоксиды играют важную роль в развитии живых организмов. Наибольший интерес из этих эпоксидов представляет сложное соединение, которое носит название *ювенильного гормона.*

Для своего нормального развития насекомые нуждаются в двух гормонах — *ювенильном* и *экдизоне.* Ювенильный гормон способствует лишь росту организма, но не его развитию, в то время как только экдизон обусловливает дифференциацию тканей взрослого насекомого. Избыток первого гормона или полное отсутствие второго не дают возможности насекомому превратиться во взрослую особь, способную к воспроизведению. Таким образом, контролируя биосинтез этих двух гормонов у насекомых, можно воспрепятствовать их чрезмерному размножению. Правда, такой способ применяется пока довольно редко: во-первых, получить ювенильный гормон даже в небольших количествах чрезвычайно трудно, во-вторых, гормон не обладает видовой специфичностью и нарушает нормальное развитие всех насекомых, в том числе и полезных.

ювенильный гормон

экдизон

Еще один природный эпоксид, представляющий интерес, — террeиновая кислота (2,3-эпокси-5-окси-6-метил-1,4-бензохинон). Она содержится в грибах *Aspergillus terreus* и обладает антибиотическим действием.

террeиновая кислота

Не все эпоксиды, встречающиеся в природе, можно считать «полезными». Например, тутин—диэпоксид, структура которого показана ниже, — ядовит. Тутин содержится в семенах кустарника *Coriaria ruscifolia* и в некоторых других растениях.

тутин

11.8. СИНТЕЗ *виц*-ДИОЛОВ

В предыдущих главах мы уже говорили об основных методах получения *виц*-диолов. Окисление алкена перманганат-ионом или оксидом осмия (VIII)

(Z)-2-бутен $\xrightarrow[H_2O/10°C]{MnO_4^{\ominus}/OH^{\ominus}}$ *мезо*-2,3-бутандиол (*цис*-гидроксилирование)

приводит к *цис*-дигидроксилированию. В результате щелочного гидролиза эпоксида происходит *транс*-дигидроксилирование двойной связи.

(Z)-2-бутен $\xrightarrow{RCO_3H}$ $\xrightarrow[H_2O]{OH^{\ominus}}$ $\xrightarrow{H_3O^{\oplus}}$ D,L-2,3-бутандиол (*транс*-гидроксилирование)

При щелочном гидролизе галогенгидринов образуется сначала промежуточный эпоксид, а затем — *виц*-диол:

$$\text{циклопентен} \xrightarrow[H_2O]{Cl_2} \text{(Cl, H, H, OH)} \xrightarrow[H_2O]{OH^{\ominus}} [\text{эпоксид (H, H, O)}] \xrightarrow[H_2O]{OH^{\ominus}} \text{(OH, H, H, OH)}$$

транс-1,2-циклопентандиол (*транс*-гидроксилирование)

---

7. Определите соединения, обозначенные буквами, в следующих реакциях:

а) $\text{бутан} \xrightarrow[h\nu]{Cl_2} \text{А } (C_4H_9Cl) \xrightarrow[C_2H_5OH]{KOH} \text{Б } (C_4H_8) \text{ и В } (C_4H_8)$ (Б > В)

$\text{Б} \xrightarrow[CH_2Cl_2,\ 0\ °C]{C_6H_5CO_3H} \text{Г } (C_4H_8O) \xrightarrow[\text{нагревание}]{(C_6H_5)_3P} \text{В}$

$\text{В} \xrightarrow[CH_2Cl_2,\ 0\ °C]{C_6H_5CO_3H} \text{Д } (C_4H_8O) \xrightarrow[\text{нагревание}]{(C_6H_5)_3P} \text{Б}$

б) $\text{пропан} \xrightarrow[h\nu]{Br_2} \text{Е } (C_3H_7Br) \xrightarrow[C_2H_5OH]{KOH} \text{Ж } (C_3H_6)$

$\text{Ж} \xrightarrow[\text{пероксид}]{HBr} \text{З } (C_3H_7Br) \xrightarrow[CH_3OH]{NaOCH_3} \text{И } (C_4H_{10}O)$

в) $\text{циклогексен} \xrightarrow[H_2O]{H^{\oplus}} \text{К } (C_6H_{12}O) \xrightarrow[\text{нагревание}]{H^{\oplus}} \text{Л } (C_{12}H_{22}O)$

$\text{Л} \xrightarrow[\text{нагревание}]{HI} \text{М } (C_6H_{11}I) + \text{К}$

11.9. ЭФИРОСПИРТЫ И *виц*-ДИОЛЫ

Из этиленоксида получают три важных класса соединений: *целлозольвы*, *карбитолы* и *карбоваксы*.

Целлозольвы (соединения типа $ROCH_2CH_2OH$) образуются в результате реакции алкоголята и этиленоксида. Название «целлозольв» относится к 2-этоксиэтанолу $C_2H_5OCH_2CH_2OH$. *Бутилцеллозольв* — хороший растворитель; он используется в гидравлических тормозных жидкостях и добавляется к авиационному топливу в качестве антифриза.

$$CH_3(CH_2)_3OH + NaOH \rightleftharpoons CH_3(CH_2)_3O^{\ominus}Na^{\oplus} + H_2O,$$

1-бутанол — бутилат натрия

$$CH_3(CH_2)_3O^{\ominus} + (CH_2)_2O \rightarrow CH_3(CH_2)_3OCH_2CH_2O^{\ominus} \xrightarrow{H_2O} CH_3(CH_2)_3O(CH_2)_2OH$$

бутилцеллозольв

Карбитолы, являющиеся моноалкиловыми эфирами диэтиленгликоля ($HOCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$), применяются в качестве растворителей, а также при изготовлении лаков. Их получают реакцией целлозольва с эквивалентным количеством этиленоксида.

$$CH_3OCH_2CH_2OH + (CH_2)_2O \rightarrow CH_3OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$$

метилцеллозольв — метилкарбитол

Название «карбитол» относится непосредственно к 2-(2-этоксиэтокси)этанолу.

Метилирование метилкарбитола дает *диглим* — важный растворитель с высокой температурой кипения (162 °С):

$$\underset{\text{диглим}}{CH_3O(CH_2)_2O(CH_2)_2OCH_3}$$

Карбоваксы (полимеры с различными молекулярными массами) получают реакцией этиленоксида с *виц*-диолами (например, этиленгликолем). Поскольку этиленгликоль содержит две функциональные группы, полимер растет с обоих концов. Карбоваксы находят применение в качестве смазочных масел, компонентов мазей и жидкой фазы в газожидкостной хроматографии (ГЖХ).

$$HO^{\ominus} + (CH_2)_2O \rightarrow HOCH_2CH_2O^{\ominus} \rightleftharpoons {}^{\ominus}OCH_2CH_2OH$$

$$\downarrow (CH_2)_2O \qquad \downarrow (CH_2)_2O$$

$$HO(CH_2)_2O(CH_2)_2O^{\ominus} \rightleftharpoons {}^{\ominus}O(CH_2)_2O(CH_2)_2OH$$

$$\downarrow n(CH_2)_2O$$

$$H_2O \downarrow -OH^{\ominus}$$

$$\underset{\text{карбовакс}}{HO{-}(CH_2CH_2O)_{n+2}{-}H}$$

---

8. Напишите реакции синтеза приведенных ниже соединений, исходя из любого продукта, содержащего менее четырех атомов углерода.

а) $CH_3SCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$

б) $HOCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_3$

в) $CH_3(CH_2)_3OCH_2CH_2CH_2OCH_2CH_2OH$

ОКИСЛЕНИЕ *ВИЦ*-ДИОЛОВ. При окислении *виц*-диолов образуются альдегиды RCHO, кетоны R_2CO и (или) карбоновые кислоты RCO_2H в зависимости от природы диола и окислителя. Например, растворы перманганата калия или хромовой кислоты $CrO_3 + H_2SO_4$ окисляют при нагревании диолы до кетонов и карбоновых кислот. Последние возникают из промежуточно образующихся альдегидов.

$$CH_3CHOHCOH(CH_3)C_6H_5 \xrightarrow[H_2O/\text{нагревание}]{MnO_4^{\ominus}} \underset{\text{ацетальдегид}}{[CH_3CHO]} + \underset{\text{ацетофенон}}{H_3C\overset{O}{\overset{\|}{C}}C_6H_5}$$

$$[CH_3CHO] \xrightarrow[H_2O/\text{нагревание}]{MnO_4^{\ominus}} CH_3CO_2H$$

$$CH_3CHOHCH_2OH \xrightarrow[H_2O/\text{нагревание}]{MnO_4^{\ominus}} [\underset{\text{ацетальдегид}}{CH_3CHO} + \underset{\text{формальдегид}}{CH_2O}] \xrightarrow[H_2O/\text{нагревание}]{MnO_4^{\ominus}}$$

$$\longrightarrow CH_3CO_2H + [HOCO_2H] \rightarrow H_2O + CO_2$$

Под действием иодной кислоты HIO_4 *виц*-диолы окисляются в альдегиды и (или) кетоны. Этот окислитель разрывает связь между двумя атомами углерода, несущими гидроксильные группы. Конечными продуктами окисления являются два фрагмента с карбонильными группами и HIO_3.

Общая схема реакции:

$$\begin{matrix} -\overset{|}{C}-OH \\ -\underset{|}{C}-OH \end{matrix} \xrightarrow{HIO_4} \begin{matrix} -\overset{|}{C}=O \\ + \\ -\underset{|}{C}=O \end{matrix} + HIO_3$$

Пример:

$$\text{OH, } CH_2OH \xrightarrow[CH_3OH,\ H_2O]{HIO_4} \quad (85\%) + CH_2O$$

норборнанон
(бицикло[2,2,1]гептан-2-он)

Окисление происходит с образованием в качестве промежуточного соединения циклического диэфира иодной кислоты:

$$\begin{matrix} -\overset{|}{C}-OH \\ | \\ -\underset{|}{C}-OH \end{matrix} + HIO_4 \xrightarrow{-H_2O} \begin{matrix} -\overset{|}{C}-O \\ | \\ -\underset{|}{C}-O \end{matrix} \!\!> I(OH)(=O)(=O)$$

циклический диэфир
иодной кислоты

Этот эфир разлагается, образуя конечные продукты окисления:

$$\begin{matrix} >C-O \\ | \\ >C-O \end{matrix} \!\!> I(OH)(=O)(=O) \longrightarrow \begin{matrix} -\overset{|}{C}=O \\ + \\ -\underset{|}{C}=O \end{matrix} + HIO_3$$

Сочетание этого метода окисления диолов с мягким окислением алкенов [с помощью перманганата или оксида осмия(VIII)] дает в целом удобный способ мягкого окисления алкенов в альдегиды и кетоны.

$$>C=C< \xrightarrow[H_2O_2]{OsO_4} HO-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-OH \xrightarrow{HIO_4} O=\overset{|}{\underset{|}{C}} + \overset{|}{\underset{|}{C}}=O$$

Удачная модификация этого двухстадийного способа заключается в использовании периодата натрия и следовых количеств оксида осмия(VIII); весь процесс проводят в одном сосуде. Ниже дан пример окисления циклогексена в адипиновый альдегид таким способом:

$$\text{циклогексен} + NaIO_4 \xrightarrow[H_2O]{OsO_4} \underset{H}{\overset{O}{\gg}}C-(CH_2)_4-C\overset{O}{\underset{H}{\ll}} \quad (70\%) + NaIO_3$$

адипиновый альдегид

---

9. Нарисуйте структурные формулы продуктов окисления следующих диолов иодной кислотой:

а) *мезо*-$CH_3CH(OH)CH(OH)CH_3$
б) D,L-$CH_3CH(OH)CH(OH)CH_3$
в) $(CH_3)_2C(OH)CH_2OH$
г) $(CH_3)_2C(OH)CH(OH)CH_3$
д) $(CH_3)_2C(OH)C(CH_3)_2OH$
е) цис-циклопентан-1,2-диол (OH, OH)

11.10. ОКИСЛЕНИЕ ПОЛИСПИРТОВ ИОДНОЙ КИСЛОТОЙ

Применение иодной кислоты не исчерпывается окислением *виц*-диолов; ниже будет показано, что иодную кислоту можно использовать и для окисления более сложных соединений, например простых углеводов*.

Для начала рассмотрим, как действует иодная кислота на триолы, содержащие три соседние гидроксильные группы:

$$-\underset{OH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}-\underset{OH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}-\underset{OH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}-$$

триол с тремя соседними гидроксильными группами

Сначала можно рассмотреть две соседние гидроксильные группы, которые будут реагировать как любой диол с иодной кислотой. Результат такого окисления — два фрагмента, содержащие карбонильную группу.

$$\begin{array}{l} -\overset{|}{C}-OH \\ -\overset{|}{C}-OH \\ -\underset{|}{\overset{|}{C}}-OH \end{array} \xrightarrow{HIO_4} \begin{array}{l} >C=O \\ \quad + \\ >C=O \\ -\underset{\alpha|}{\overset{|}{C}}-OH \end{array}$$

α-оксикарбонильное соединение

Образующиеся α-оксикарбонильные соединения также окисляются иодной кислотой: и α-оксиальдегиды, и α-оксикетоны окисляются в смесь альдегидов (R—CHO) и карбоновых кислот (R—CO_2H).

Общие схемы реакций:

А. $$\underset{\text{α-оксиальдегид}}{H-\overset{\overset{H}{|}}{C}=O \; + \; H-\underset{R}{\underset{|}{C}}-OH} \xrightarrow[H_2O]{HIO_4} H-\underset{OH}{\underset{|}{C}}=O \; (\text{карбоновая кислота (муравьиная кислота)}) + H-\underset{R}{\underset{|}{C}}=O \; (\text{альдегид})$$

Б. $$\underset{\text{α-оксикетон}}{R-\overset{}{C}=O \; + \; H-\underset{R}{\underset{|}{C}}-OH} \xrightarrow[H_2O]{HIO_4} R-\underset{OH}{\underset{|}{C}}=O \; (\text{карбоновая кислота}) + H-\underset{R}{\underset{|}{C}}=O \; (\text{альдегид})$$

Примеры:

А. $$H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\underset{H}{\underset{|}{\overset{OH}{\overset{|}{C}}}}-CH_2CH_3 \xrightarrow[H_2O]{HIO_4} H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2CH_3$$

Б. $$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\underset{H}{\underset{|}{\overset{OH}{\overset{|}{C}}}}-CH_3 \xrightarrow[H_2O]{HIO_4} CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$$

---

* В разд. 10.1 углеводы упоминались как соединения, содержащие несколько гидроксильных групп.

Рассмотрим теперь окисление глюкозы (углевода) иодной кислотой. Как видно из приведенного уравнения, в результате окисления образуется 1 моль формальдегида и 5 молей муравьиной кислоты:

$$\begin{array}{c} H\diagdown\ \diagup\!\!\!\diagup O \\ C \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ CH_2OH \\ \text{глюкоза} \end{array} \xrightarrow{HIO_4} \underset{\text{формальдегид}}{CH_2O} + \underset{\text{муравьиная кислота}}{5H-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH}$$

Такой состав реакционной смеси становится понятным, если мысленно провести окисление всей молекулы сверху вниз. Верхний конец молекулы представляет собой α-оксиальдегидный фрагмент, который при окислении дает муравьиную кислоту и альдегид.

$$\begin{array}{c} H\diagdown\ \diagup\!\!\!\diagup O \\ C \\ + \\ H-C-OH \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ CH_2OH \end{array} \xrightarrow[H_2O]{HIO_4} \begin{array}{l} \begin{array}{c} H\diagdown \\ C{=}O \\ HO\diagup \end{array} \ \text{муравьиная кислота} \\ \quad + \\ \begin{array}{c} H\diagdown\ \diagup\!\!\!\diagup O \\ C \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ CH_2OH \end{array} \ \alpha\text{-оксиальдегид} \end{array}$$

Однако образующийся альдегид представляет собой α-оксиальдегид, поэтому он тоже будет окисляться иодной кислотой, образуя вторую молекулу муравьиной кислоты и другой α-оксиальдегид:

$$\begin{array}{c} H\diagdown\ \diagup\!\!\!\diagup O \\ C \\ + \\ HO-C-H \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ CH_2OH \end{array} \xrightarrow[H_2O]{HIO_4} \begin{array}{l} \begin{array}{c} H\diagdown \\ C{=}O \\ HO\diagup \end{array} \ \text{муравьиная кислота} \\ \quad + \\ \begin{array}{c} H\diagdown\ \diagup\!\!\!\diagup O \\ C \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ CH_2OH \end{array} \ \alpha\text{-оксиальдегид} \end{array}$$

Этот процесс продолжается, затрагивая еще две связи С—С, и в конечном счете образуются еще две молекулы муравьиной кислоты и еще одна молекула α-оксиальдегида $HOCH_2—CHO$:

$$\begin{array}{c} H\diagdown\ \diagup\!\!\!\diagup O \\ C \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ CH_2OH \end{array} \xrightarrow[H_2O]{2HIO_4} 2H-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH + \begin{array}{c} O\diagdown\!\!\!\diagdown \\ \quad C-CH_2OH \\ H\diagup \end{array}$$

Этот последний α-оксиальдегид также окисляется иодной кислотой до муравьиной кислоты и формальдегида:

$$HC(=O)CH_2OH \xrightarrow[H_2O]{HIO_4} H{-}C({=}O){-}OH + CH_2O$$

Суммируя все эти отдельные стадии, мы убедимся, что глюкоза при окислении дает в 5 раз больше муравьиной кислоты, чем формальдегида.

Такое периодатное расщепление сыграло решающую роль в процессе установления структуры ряда углеводов.

---

10. Предскажите продукты окисления следующих соединений с помощью иодной кислоты:

а) $CH_2OH{-}CH(OH){-}CH(OH){-}CH_2OH$

б) $HC(=O){-}CH(OH){-}CH(OH){-}CH(OH){-}CH_3$

в) $HC(=O){-}CH(OH){-}CH(OH){-}CH_2{-}CH_2OH$

11.11. МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ, ЭПОКСИДОВ И *ВИЦ*-ДИОЛОВ

ХИМИЧЕСКАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ. О присутствии эфирной связи обычно приходится судить по отрицательным результатам: многие аналитические реактивы не взаимодействуют с простыми эфирами. Большинство простых эфиров обладают достаточно ярко выраженными основными свойствами и растворяются в холодной концентрированной серной кислоте; при разбавлении раствора водой можно снова выделить эфир. Этот способ позволяет отличать простые эфиры от алканов.

$$R{-}O{-}R + H_2SO_4 \rightleftharpoons R{-}\overset{H}{O^{\oplus}}{-}R\ HSO_4^{\ominus} \xrightarrow{H_2O\ (\text{избыток})} R{-}O{-}R + H_3O^{\oplus} + HSO_4^{\ominus}$$

Эпоксиды можно обнаружить при помощи многостадийного метода, включающего гидролиз до *виц*-диола и окисление диола в карбонильное соединение, которое затем идентифицируют, как это описано в т. 2, гл. 18, например:

$$\text{1,2-диметил-1,2-эпоксициклогексан} \xrightarrow{H_2O} \text{1,2-диметилциклогексан-1,2-диол} \xrightarrow{HIO_4} CH_3{-}C({=}O){-}(CH_2)_4{-}C({=}O){-}CH_3$$

2,7-октандион

Присутствие *виц*-диола можно установить с помощью модифицированного окисления иодной кислотой (так называемая *реакция Малапрада*). Диол обрабатывают смесью водной азотной и иодной кислот и примерно через 15 с добавляют водный раствор нитрата серебра. Сразу же выпадает

белый осадок иодата серебра $AgIO_3$. (Иодат серебра в отличие от периодата серебра нерастворим в разбавленной азотной кислоте.)

$$\begin{array}{c}\mathrm{H}\ \ \mathrm{H}\\ |\ \ \ |\\ \mathrm{R{-}C{-}C{-}R'}\\ |\ \ \ |\\ \mathrm{OH\ OH}\end{array} + HIO_4 \longrightarrow RCHO + R'CHO + H_3O^{\oplus} + IO_3^{\ominus}$$

$$IO_3^{\ominus} + Ag^{\oplus} \xrightarrow[H_2O]{HNO_3} \underset{\text{иодат серебра}}{AgIO_3\downarrow}$$

Как и в случае многих других методов определения в растворе, реакция Малапрада свидетельствует скорее о наличии самого процесса (в данном

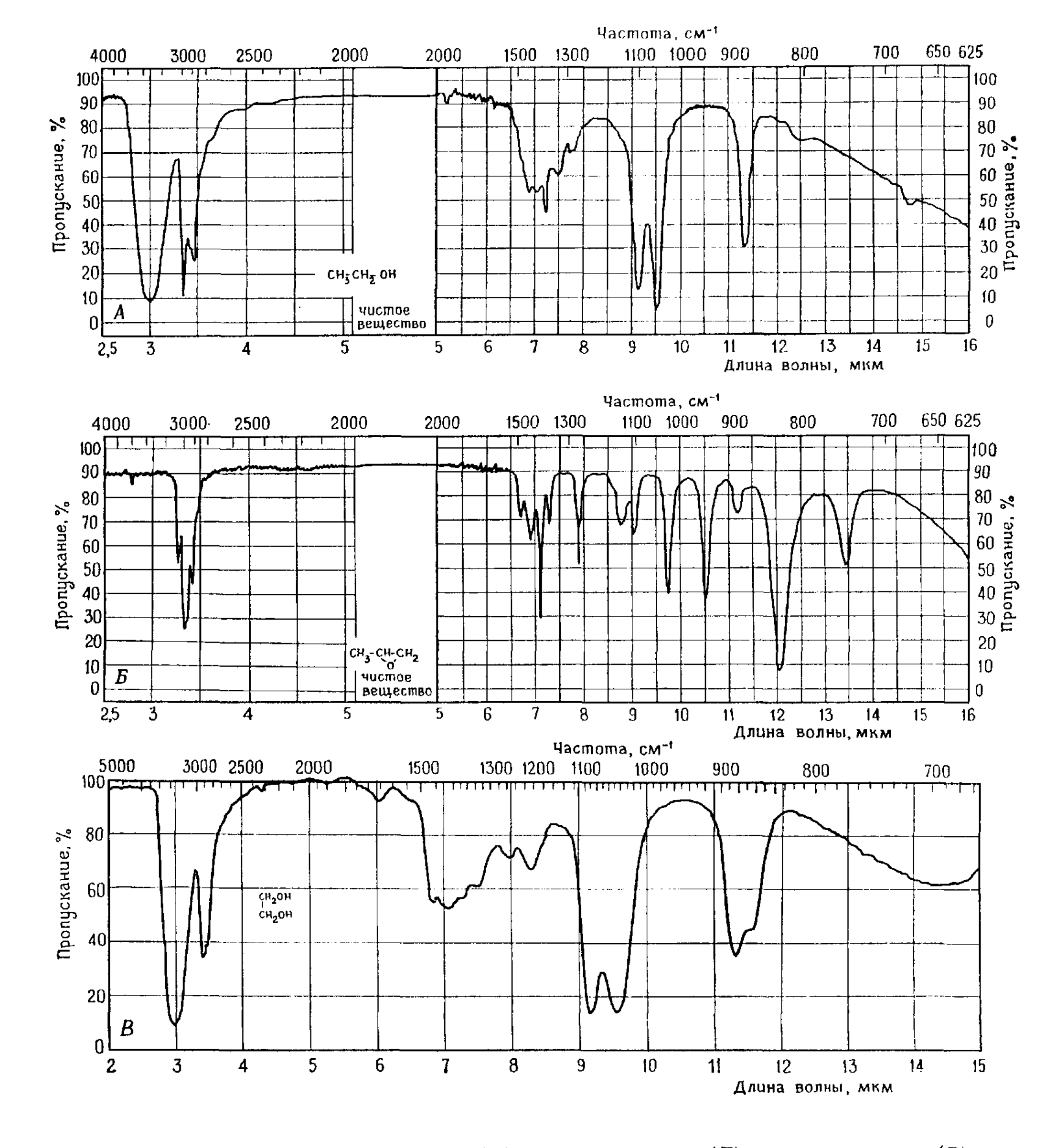


Рис. 11-1. Ифракрасные спектры этанола (*А*), пропиленоксида (*Б*) и этиленгликоля (*В*).

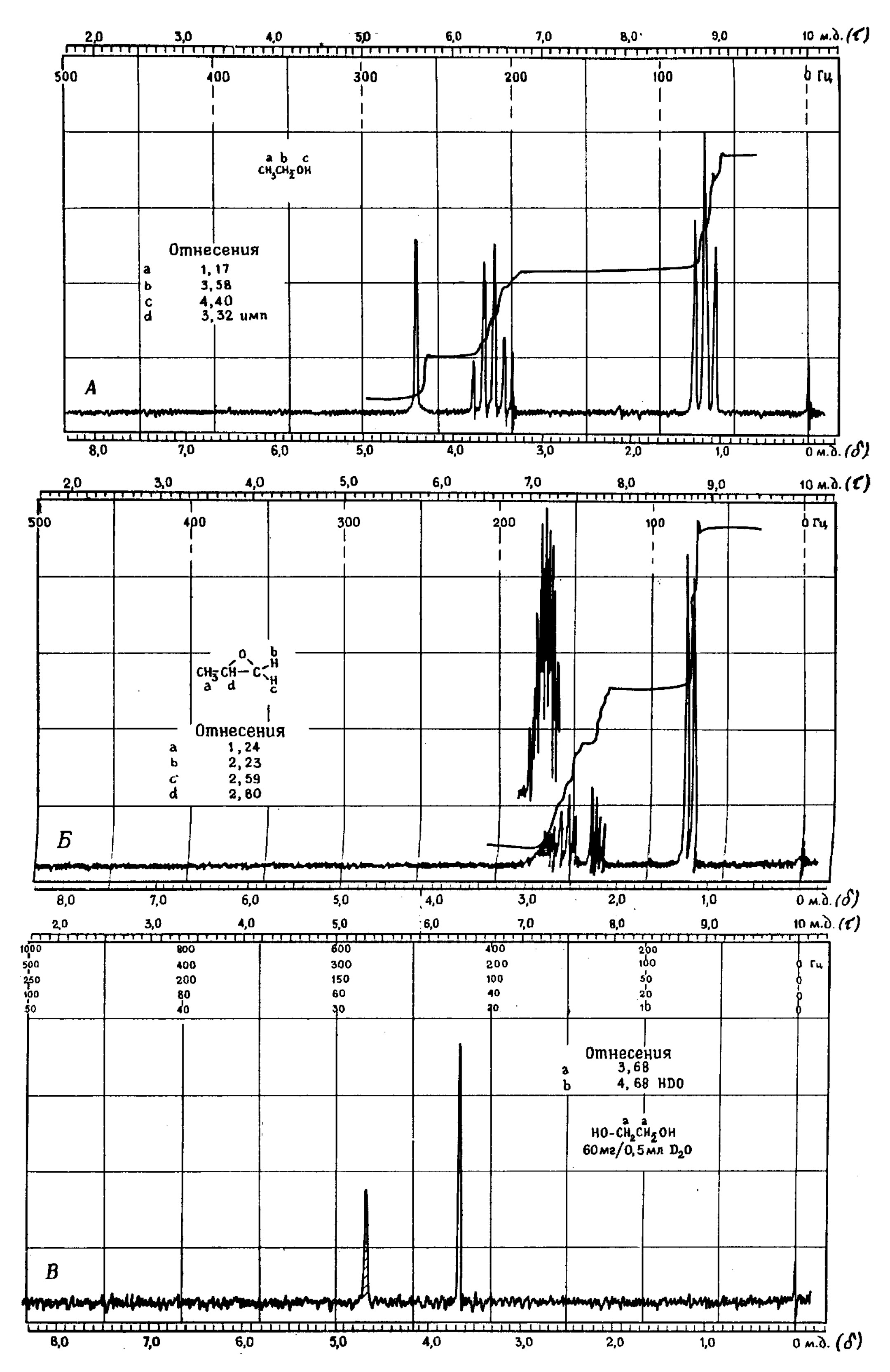


Рис. 11-2. ЯМР-спектры этанола (*А*), пропиленоксида (*Б*) и этиленгликоля (*В*). ЯМР-спектр этанола в ДМСО показан на рис. 10-4.

случае окисления), а не о присутствии какой-то определенной функциональной группы. Таким образом, положительную реакцию даст любое соединение, которое либо превращается в *виц*-диол, либо непосредственно окисляется иодной кислотой, например некоторые эпоксиды и α-оксикарбонильные соединения:

$$\text{(эпоксид)} \xrightarrow[H_2O]{HNO_3} \text{(виц-диол)} \xrightarrow{HIO_4} \xrightarrow{Ag^{\oplus}} AgIO_3\downarrow$$

$$R-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R' + HIO_4 \rightarrow RCHO + R'CO_2H + HIO_3 \xrightarrow{Ag^{\oplus}} AgIO_3\downarrow$$

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ. Валентные колебания связи С—О простых эфиров, так же как и спиртов, наблюдаются около 1100 $см^{-1}$. Однако в отличие от спиртов эфиры не имеют широкой характерной полосы поглощения связи О—Н около 3300 $см^{-1}$. Эпоксиды нередко дают поглощение в области около 1250 $см^{-1}$, обусловленное валентными колебаниями связи С—О. Однако отсутствие такого поглощения еще не свидетельствует об отсутствии эпоксигруппы. Поглощение около 850 $см^{-1}$, которое наблюдается в ИК-спектрах ряда эпоксидов, можно спутать с аналогичными деформационными колебаниями связи С—Н в алкенах.

Инфракрасные спектры *виц*-диолов отличаются характерными полосами поглощения связи О—Н и, если позволяет геометрия диола, внутримолекулярных водородных связей. Часто диол можно отличить от простого спирта при помощи простой отгонки: из-за большого числа водородных связей между молекулами диола его температура кипения гораздо выше температур кипения соответствующих одноатомных спиртов (табл. 11-1).

ЯМР-спектры диолов содержат сигналы, обусловленные ОН-группами, особенно в d_6-ДМСО. Эфиры и эпоксиды можно обнаружить при помощи ЯМР-спектроскопии только по тому влиянию, которое атом кислорода оказывает на сигналы соседних связей С—Н. ИК- и ЯМР-спектры этанола, этиленгликоля и пропиленоксида даны на рис. 11-1 и 11-2.

ПРИЛОЖЕНИЕ: ПОСТРОЕНИЕ НАЗВАНИЙ СОЕДИНЕНИЙ С НЕСКОЛЬКИМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

Большинство рассмотренных нами до сих пор соединений были монофункциональными, т. е. содержащими только одну функциональную группу. Однако дальше мы будем встречаться со все большим числом соединений, содержащих более чем одну функциональную группу. Цель данного приложения — показать, как следует строить названия некоторых типов полифункциональных соединений.

Обычно систематическое название монофункционального соединения содержит суффикс, определяющий функциональную группу. Например, суффикс «ен» в 2-бутене указывает на наличие двойной углерод-углеродной связи в молекуле. Суффикс «ол» в 2-пропаноле говорит о наличии гидроксильной группы в молекуле. *Но как поступить в том случае, если соединение содержит несколько функциональных групп?* В этом случае только одна из функциональных групп указывается суффиксом, а остальные — приставками.

Начнем с обсуждения соединений с двумя функциональными группами. Для названия таких соединений достаточно будет решить, какая из функциональных групп будет определять приставку, а какая — суффикс. Все просто, когда один из заместителей галоген. Галогены никогда не определяются суффиксами. Следовательно, другая функциональная группа определит в этом случае суффикс, как показано в следующих примерах:

$Cl—CH_2—CH_2—OH$ — 2-хлорэтанол

$Cl—CH_2—CH{=}CH_2$ — 3-хлорпропен

Заметьте, что в 2-хлорэтаноле положение гидроксильной группы не указано цифрой 1, поскольку в этаноле атом углерода, связанный с гидроксилом, всегда получает номер 1, и в таких случаях в названии соединения цифра 1 не ставится. Другими словами, не следует усложнять название и говорить 2-хлор-1-этанол. Точно так же можно объяснить, почему $ClCH_2CH{=}CH_2$ не называют 3-хлор-1-пропен. Ниже показаны изомеры рассмотренных только что соединений, и в названиях этих изомеров также не следует ставить цифру 1 для определения положения старшей функциональной группы.

$CH_3—CH(Cl)—OH$ (H и Cl при центральном атоме C) — 1-хлорэтанол

$CH_3—CH{=}CHCl$ — 1-хлорпропен

$CH_3—CCl{=}CH_2$ — 2-хлорпропен

Если обе группы — галогены, то название соединения оканчивается на «ан»; например, $CH_3CHBrCHBrCH_3$ называют 2,3-дибромбутан.

Если оба заместителя одинаковы и могут быть определены суффиксом, то между остальным названием и суффиксом ставится частица «ди», как показано ниже

$CH_3—CH(OH)—CH(OH)—H$ — 1,2-пропандиол

$H_2C{=}CH—CH{=}CH_2$ — 1,3-бутадиен

Как поступить в случае, когда соединение содержит два заместителя, каждый из которых может быть определен суффиксом? *Как правильно выбрать в этом случае суффикс*? В табл. 11-2 дан список некоторых функциональных групп, а также суффиксы и приставки, обозначающие эти группы. Эти группы расположены в таблице в порядке уменьшения их значимости как суффиксов. Другими словами, суффиксом обозначается та группа, которая старше (или самая старшая), а в качестве приставки используется название младшей группы. Например, соединение $H_2NCH_2CH_2OH$ следует назвать 2-аминоэтанол. Таким же образом соединение, представленное ниже, следует назвать 4-амино-1-бутанол, а не 1-амино-4-бутанол, поскольку заместитель, **стоящий выше в ряду старшинства, должен получить наименьший возможный номер.**

$HO—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—NH_2$

4-амино-1-бутанол

Ну, а как назвать соединение, изображенное ниже? Что взять за суффикс, «ол» или «ен»?

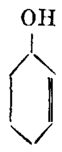


Таблица 11-2 [а]

Приставки и суффиксы, применяемые для обозначения функциональных групп [б]

Формула	Суффикс	Приставка
Катионы	-оний	-онио
Анионы	-ат, -ид	-ато, -идо
$-\mathit{C}\mathrm{OOH}$	-овая кислота	
$-\mathrm{COOH}$	-карбоновая кислота	карбокси
$-\mathrm{SO_2OH}$	-сульфокислота	сульфо
$-\mathit{C}\mathrm{OX}$	-илгалогенид	
$-\mathrm{COX}$	-карбонилгалогенид	галоформиат
$-\mathit{C}\mathrm{ONH_2}$	-амид	
$-\mathrm{CONH_2}$	-карбоксамид	карбамоил
$-\mathit{C}\mathrm{ONH}\mathit{C}\mathrm{O}$	-имид	
$-\mathrm{CONHCO}-$	-дикарбоксимид	иминодикарбонил
$-\mathit{C}\equiv\mathrm{N}$	-нитрил	
$-\mathrm{C}\equiv\mathrm{N}$	-карбонитрил	циано
$-\mathit{C}\mathrm{HO}$	-аль	оксо
$-\mathrm{CHO}$	-карбальдегид	формил
$>\mathrm{C}=\mathrm{O}$	-он	оксо
$>\mathrm{C}=\mathrm{S}$	-тион	тиооксо
$-\mathrm{OH}$	-ол	окси
$-\mathrm{SH}$	-тиол	меркапто
$-\mathrm{NH_2}$	-амин	амино
$=\mathrm{NH}$	-имин	имино

[а] Из Banks J. E., Naming Organic Compounds, 2nd ed. Copyright 1976, W. E. Saunders Company, Philadelphia.

[б] Названия групп, указанных в этой таблице, могут быть даны либо как приставки, либо как суффиксы. Применимость их как суффиксов *убывает* в таблице сверху вниз. Если атом углерода выделен курсивом, это означает, что он не учтен в соответствующем суффиксе или приставке. Например, CH_3CO_2H можно назвать этановой кислотой. Лишь корень слова «этан» указывает на двууглеродный скелет, а в суффиксе «овая» (кислота) не отражен углеродный атом.

Группы $>\mathrm{C}=\mathrm{C}<$ и $-\mathrm{C}\equiv\mathrm{C}-$ встречаются реже других групп, приведенных в этой таблице. Группа $-\mathrm{C}\equiv\mathrm{C}-$ считается более «старшей» (суффикс «ин»), чем группа $>\mathrm{C}=\mathrm{C}<$ (суффикс «ен»).

Поскольку группа —OH расположена в табл. 11-2 выше (см. сноску), то следует употребить суффикс «ол». Так как группа —OH должна получить наименьший возможный номер, то соединение следует назвать 2-циклогексен-1-ол. Из двух номеров, обозначающих положение двойной связи (2 и 3), используется наименьший, т. е. 2. Таким образом, соединение не следует называть 1-циклогексен-3-ол.

Если соединение содержит и двойную, и тройную связи, то его название оканчивается на «енин», а в самом названии учитываются все атомы углерода основной углеродной цепи. Поскольку тройная связь старше двойной, наименьший возможный номер получает тройная связь, как показано ниже:

$$CH_3-CH=CH-C\equiv C-H$$

3-пентен-1-ин

Ниже даны примеры образования названий для сложных соединений, содержащих более двух функциональных групп:

$CH_3-C\equiv C-CH_2CH_2-OH$
3-пентин-1-ол

1-этенилциклогексанол (1-винилциклогексанол)

$H_2N-CH_2-CH=CH-CH_2-OH$
4-амино-2-бутен-1-ол

$HOCH_2-CHOH-CH_2OH$
1,2,3-пропантриол

$CH_3CH_2-C(=O)-CH_2CH_2-Br$
1-бром-3-пентанон

$CH_2=CH-CH_2CH_2-C(=O)-CH_3$
5-гексен-2-он

$Cl-CH_2-CH(Cl)-C(=O)-CH_3$
3,4-дихлор-2-бутанон

$CH_3CH_2CH_2-CH(OH)-CH(CH_2OH)-CH_2CH_3$
2-этил-1,3-гександиол

Ранее уже отмечалось, что галогены никогда не используются в системе IUPAC для образования суффикса. В табл. 11-3 приведены другие функциональные группы, которые обычно определяют только приставку в названии соединения.

Таблица 11-3[а]

Функциональные группы, определяющие только приставку в названии соединения [б]

Формула	Приставка	Формула	Приставка
$-Br$	Бром	$-OOH$	Гидроперокси
$-Cl$	Хлор	$-OR$ [в]	R-окси
$-F$	Фтор	$-OOR$	R-диокси
$-I$	Иод	$-SR$	R-тио
$=N_2$	Диазо	$-S(O)R$	R-сульфинил
$-N_3$	Азидо	$-SO_2R$	R-сульфонил
$-NO$	Нитрозо	$-SSR$	R-дитио
$-NO_2$	Нитро		

[а] Из Banks J. E., Naming Organic Compounds, 2nd ed., Copyright 1976, W. B. Saunders Company, Philadelphia.

[б] Порядок расположения групп в таблице не имеет значения, поскольку нумерация приставки зависит от нумерации суффикса (табл. 11-2).

[в] R — алкильная или арильная группа. [Наиболее распространенная арильная группа, образуемая от бензольного кольца (C_6H_5), называется фенильной группой.] Например, CH_3O — метоксигруппа, а C_6H_5O — феноксигруппа.

ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ

Алкоксимеркурирование. Синтез, в процессе которого образуется связь углерод — ртуть и связь углерод — алкоксигруппа. После демеркурирования конечным результатом синтеза является присоединение спирта по двойной связи. Обычно этот процесс исполь-

зуется для синтеза эфиров. Присоединение происходит по правилу Марковникова. (См. Оксимеркурирование в разделе «Основные термины» гл. 10.)

$$\rangle C{=}C\langle + ROH \xrightarrow{Hg[OC(O)CH_3]_2} RO{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}Hg{-}OC(O)CH_3 \xrightarrow{NaBH_4} RO{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}H$$

Виц. Приставка (от лат. vicinal) показывающая, что заместители стоят при соседних атомах углерода. Например, 1,2-циклогександиол — это *виц*-диол.

Вязкость. Мера сопротивления течению. Чем более вязким является вещество, тем медленнее оно течет.

Галогенгидрин. Соединение, содержащее галоген и гидроксильную группу, как правило, при соседних атомах углерода. Примером может служить *хлоргидрин.*

Гем. Приставка (от лат. geminal), показывающая, что заместители связаны с одним и тем же атомом углерода. Например, метиленхлорид CH_2Cl_2 — это *гем*-дигалогенид.

Глим. Распространенное название 1,2-диметоксиэтана. В общем название глим означает класс соединений, простейшим членом которого является 1,2-диметоксиэтан:

$CH_3OCH_2CH_2OCH_3$ **глим**

Высшие глимы представляют собой полимеры типа $CH_3O(CH_2CH_2O)_nCH_3$. Специальное название глима соответствует величине n в этой формуле. Например, если n равно двум, соединение называется диглим.

$CH_3OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_3$ **диглим**

Карбитол. 2-(2-Этоксиэтокси)этанол, называемый также моноэтиловым эфиром диэтиленгликоля $CH_3CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$. Растворитель для быстровысыхающих лаков. Заменяя этильную группу на любую алкильную группу, можно получить другие карбитолы, например бутилкарбитол:

$CH_3CH_2CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$
бутилкарбитол

Карбовакс. Полиэтиленгликоль. Полимер с формулой $H(OCH_2CH_2)_nOH$ ($n > 4$) Обычно карбовакс обозначается каким-либо номером (например, карбовакс 600), указывающим среднюю молекулярную массу полимера. Используется в качестве водорастворимого смазочного материала, а также в косметических средствах в медицинских мазях и свечах.

Периодатное окисление. Окисление с помощью йодной кислоты HIO_4. Чаще всего используется для окисления *виц*-диолов, α-оксиальдегидов и α-оксикетонов.

$$\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ C{=}O \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} \xrightarrow{HIO_4} 2CH_2O + CO_2$$

$$\begin{matrix} CHO \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} \xrightarrow{HIO_4} 2HCO_2H + CH_2O$$

Гидроксильные группы, отделенные друг от друга метиленовой группой, не окисляются иодной кислотой.

$$\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} \xrightarrow{HIO_4} \text{реакция не идет}$$

Пероксид. Соединение, содержащее связь —O—O—. Органические пероксиды неустойчивы и при нагревании могут взрываться. Они служат хорошими инициаторами радикалов благодаря легкости, с которой разрывается кислород-кислородная связь (прочность связи ≈ 33 ккал/моль).

Простой эфир. Соединение, содержащее связь R—O—R.

Распад. Направленное разложение сложной молекулы на меньшие, легко идентифицируемые части. Этим способом определяют структуру молекулы.

Синтез Вильямсона. Образование эфиров путем S_N2-реакции между алкоголят-ионом и алкилгалогенидом:

$$R{-}O^{\ominus} + R'{-}X \rightarrow R{-}O{-}R' + X^{\ominus}$$

Хлоргидрин. Соединение, в котором хлор и гидроксильная группа связаны с соседними атомами углерода.

$$\begin{array}{cc} Cl & OH \\ | & | \\ -C- & C- \\ | & | \end{array} \quad \textbf{хлоргидрин}$$

Целлозольв. 2-Этоксиэтанол, или моноэтиловый эфир этиленгликоля $CH_3CH_2OCH_2CH_2OH$. Используется как растворитель для удаления лаков. Замещение этильной группы другими алкильными группами дает алкилцеллозольвы, например бутилцеллозольв

$$CH_3CH_2CH_2CH_2OCH_2CH_2OH \quad \text{бутилцеллозольв}$$

Эпоксид. Соединение, содержащее функциональную группу $\overset{O}{\diagup C - C \diagdown}$.

Эпоксидирование. Окисление алкена до эпоксида.

ЗАДАЧИ

11. Напишите структурные формулы перечисленных ниже соединений:

а) диметиловый эфир
б) диэтиловый эфир
в) метилэтиловый эфир
г) изобутил-*втор*-бутиловый эфир
д) диаллиловый эфир
е) дивиниловый эфир
ж) ди-(R)-2-хлорпропиловый эфир
з) оксид бицикло[2,2,2]октена
и) *цис*-2,3-эпоксипентан
к) *транс*-2,3-эпоксипентан

12. Как можно отличить друг от друга приведенные ниже соединения?

а) этанол и диэтиловый эфир
б) этанол и этилиодид
в) циклогексен и циклогексеноксид
г) дивиниловый и диэтиловый эфиры
д) этанол, изопропиловый спирт и диизопропиловый эфир
е) диэтиниловый и дивиниловый эфиры
ж) этиленоксид и циклогексан
з) 1,2-октандиол и 1,6-октандиол
и) *н*-бутилхлорид, *трет*-бутилхлорид и ди-*н*-пропиловый эфир

13. Какие продукты образуются при реакции перечисленных ниже соединений с метилмагнийхлоридом (1 моль)?

а) этиленоксид
б) 2-хлорэтанол
в) 3-хлорпропанол
г) эпоксициклогексан
д) *цис*-2-бутеноксид
е) диэтиловый эфир
ж) этиленгликоль
з) (R)-пропиленоксид

14. Какие продукты получатся в результате реакции представленных ниже пар соединений?

а) этилат натрия и этилиодид
б) этилат натрия и *трет*-бутилиодид
в) этиленоксид и *трет*-бутилат калия
г) дипропиловый эфир и холодная концентрированная серная кислота
д) дипропиловый эфир и горячая концентрированная серная кислота
е) метилизопропиловый эфир и горячая концентрированная иодистоводородная кислота

15. Какие продукты возникнут при периодатном окислении следующих соединений?

а) этиленгликоль
б) 1,2-пропандиол
в) 1,2,3-пропантриол
г) *цис*-1,2-циклопентандиол

16. Предложите структуры соединений, обозначенных буквами в следующих реакциях:

а) $BrCH_2CH_2CH_2OH \xrightarrow{KOH} \mathbf{A}\ (C_3H_6O)$

б) (циклогексен) $\xrightarrow[\text{б) } OH^{\ominus}]{\text{а) } Br_2/H_2O} \xrightarrow{\text{разб. } H_3O^{\oplus}} \mathbf{Б}\ (C_6H_{12}O_2)$

в) (циклогексен) $\xrightarrow{NaIO_4,\ OsO_4}$ $\xrightarrow{NaBH_4}$ $\xrightarrow[\text{нагревание}]{H^{\oplus}}$ В (C_6H_{10})

г) H(CH$_3$)C=C(H)CH$_3$ $\xrightarrow[CH_2Cl_2,\ 25°C]{CH_3CO_3H}$ Г (C_4H_8O) $\xrightarrow{NaOCH_3}$ Д ($C_5H_{11}O_2Na$) $\xrightarrow{C_2H_5I}$ Е ($C_7H_{16}O_2$)

17. Укажите исходные вещества для следующих синтезов:

а) $\xrightarrow[\text{эфир}]{CH_3MgCl}$ $\xrightarrow{H_2O}$ $\xrightarrow{H_2O}$ $CH_3-C(OH)(CH_3)-CH_2CH_3$

б) $\xrightarrow[\text{эфир}]{CH_3Li}$ $\xrightarrow{H_2O}$ $CH_3-CH(OH)-CH(CH_3)-CH_3$

в) $\xrightarrow[H_2O]{HIO_4}$ CH_2O (единственный продукт реакции)

г) $\xrightarrow[H_2O]{HIO_4}$ $CH_3-C(=O)-CH_3$ (единственный продукт реакции)

д) $\xrightarrow[\text{нагревание}]{HI}$ $CH_3CH_2OH + CH_3CH_2I$

е) $\xrightarrow[H_2O]{Cl_2}$ $\xrightarrow{Ca(OH)_2}$ (циклопентеноксид, эпоксид с атомом O)

ж) $\xrightarrow{HCl}$ $C_6H_5-CH(Cl)-CH_2OH$

з) $\xrightarrow[CH_3OH]{Hg(OAc)_2}$ $\xrightarrow{NaBH_4}$ $CH_3CH_2OCH_3$

и) $\xrightarrow{CH_3I}$ $CH_3-C(CH_3)_2-O-CH_3$

к) $\xrightarrow{KOH}$ (эпоксид циклопентана с H, H при атомах эпоксидного цикла и CH$_3$, H при соседнем атоме)

л) $\xrightarrow[\text{нагревание}]{(C_6H_5)_3P}$ H(H$_3$C)C=C(H)CH$_3$ (цис)

м) $\xrightarrow[\text{нагревание}]{(C_6H_5)_3P}$ H$_3$C(H)C=C(H)CH$_3$ (транс)

18. Нарисуйте структуру всех стереоизомеров ювенильного гормона насекомых. Обозначьте конфигурацию каждого хирального центра (R, S, E и Z).

ювенильный гормон насекомых

19. Реактивы Гриньяра легко вступают в реакцию с α-хлорзамещенными эфирами ROCHR′Cl, но не с алкилгалогенидами. Почему?

20. Почему приведенные ниже реакции зависят от pH?

а) $Cl^{\ominus} + CH_3CH{-}CH_2$ (эпоксид) $\xrightarrow[H_2O]{pH\ 7}$ $CH_3CHOH{-}CH_2Cl$ (86%) $+ CH_3CH(Cl){-}CH_2OH$ (14%)

б) $Cl^{-} + CH_3CH{-}CH_2$ (эпоксид) $\xrightarrow[H_2O]{pH\ 4}$ $CH_3CH(OH){-}CH_2Cl$ (64%) $+ CH_3CH(Cl){-}CH_2OH$ (36%)

21. Для защиты гидроксильной группы на спирт действуют α,β-ненасыщенным эфиром. Напишите механизм следующих реакций:

ROH + дигидропиран $\xrightarrow{\text{1 капля HCl}}$ защищенный спирт $\xrightarrow[25\ °C]{HClO_4/H_2O}$ ROH + 2-гидрокситетрагидропиран

дигидропиран защищенный спирт

В результате реакции (R)-2-бутанола (1 моль) с дигидропираном (менее 1 моля) и перегонки образующейся смеси получают три оптически активные фракции. Чем это можно объяснить? Напишите структурные формулы этих трех соединений.

22. На примере *цис*-2-бутена и циклопентена была сделана попытка доказать, что при эпоксидировании происходит *цис*-присоединение атома кислорода к π-связи. Оказалось, что в обоих случаях происходит стереоспецифическое образование эпоксида. Является ли одна из этих двух реакций по сравнению с другой более убедительным доказательством *цис*-природы эпоксидирования?

цис-2-бутен $\xrightarrow[CH_2Cl_2]{RCO_3H}$ *цис*-2,3-эпоксибутан

циклопентен $\xrightarrow[CH_2Cl_2]{RCO_3H}$ циклопентеноксид

23. Из двух показанных ниже соединений А получить не удается (и, по-видимому, не удастся), а Б хорошо известно. Чем объясняется это различие? (*Указание*: постройте модели обоих соединений.)

А Б

24. Два соединения имеют молекулярную формулу $C_5H_{12}O$. Оба они быстро реагируют с концентрированной соляной кислотой, давая нерастворимый в воде продукт.

Одно из них взаимодействует с натрием (с выделением водорода), а другое нет. Что это за соединения?

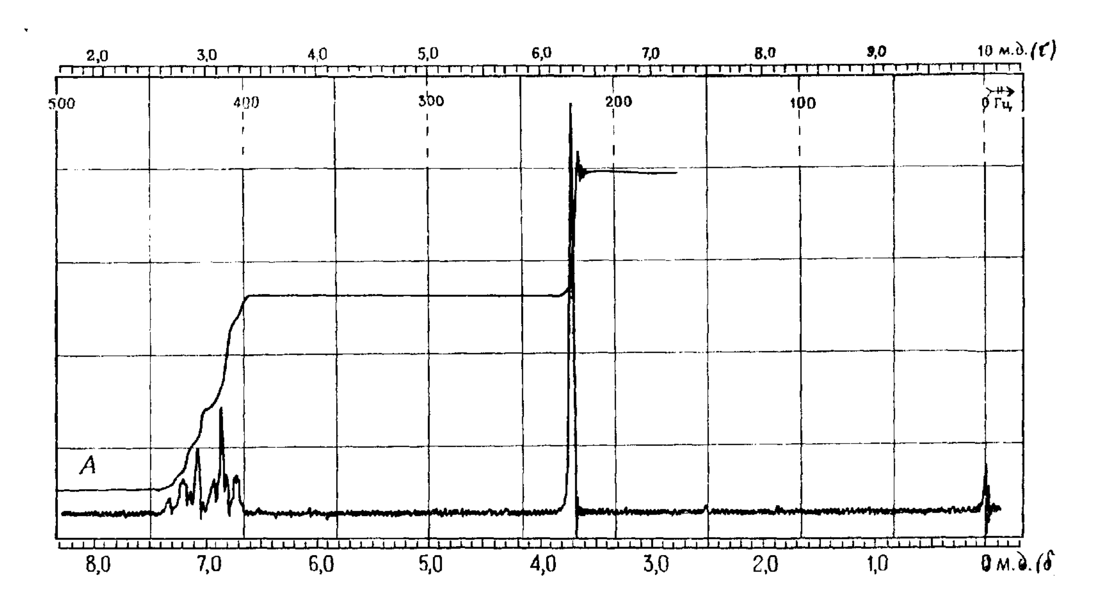
25*. Ниже приведены ЯМР-спектры анизола, винилбутилового эфира, *п*-метоксианизола и *п*-метиланизола. Какому соединению соответствует каждый из спектров? Опишите спектральные характеристики как можно подробнее.

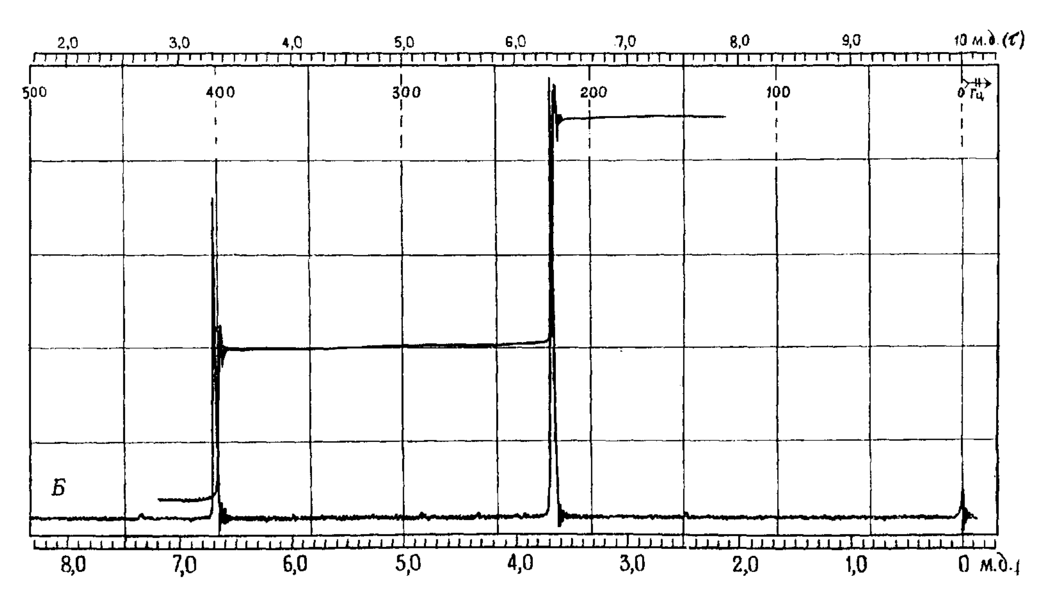
$H_3C-C_6H_4-OCH_3$ (H, H, H, H)

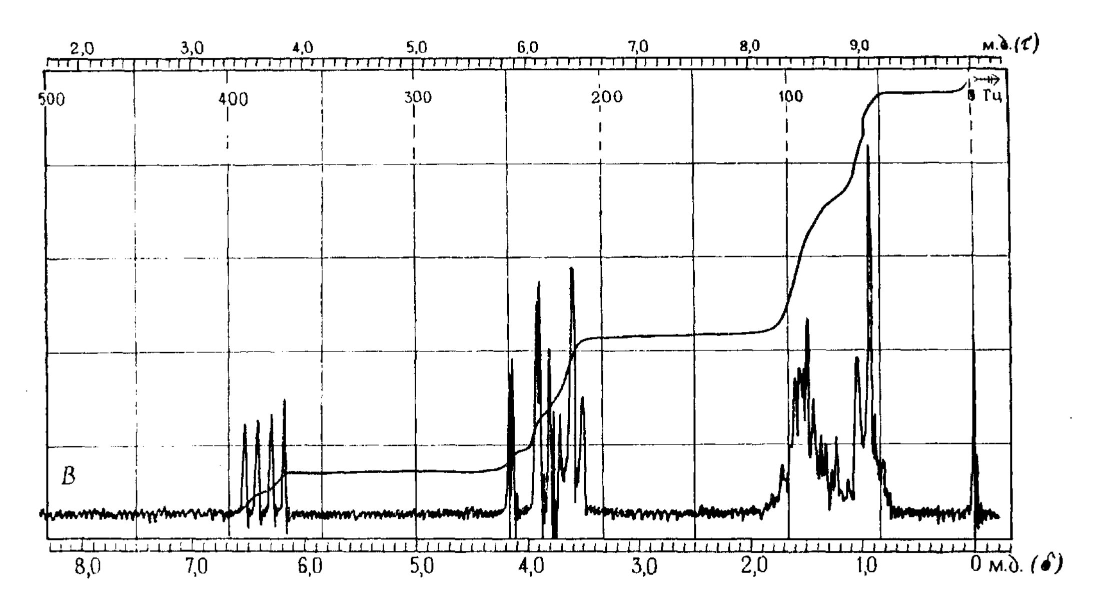
п-метиланизол

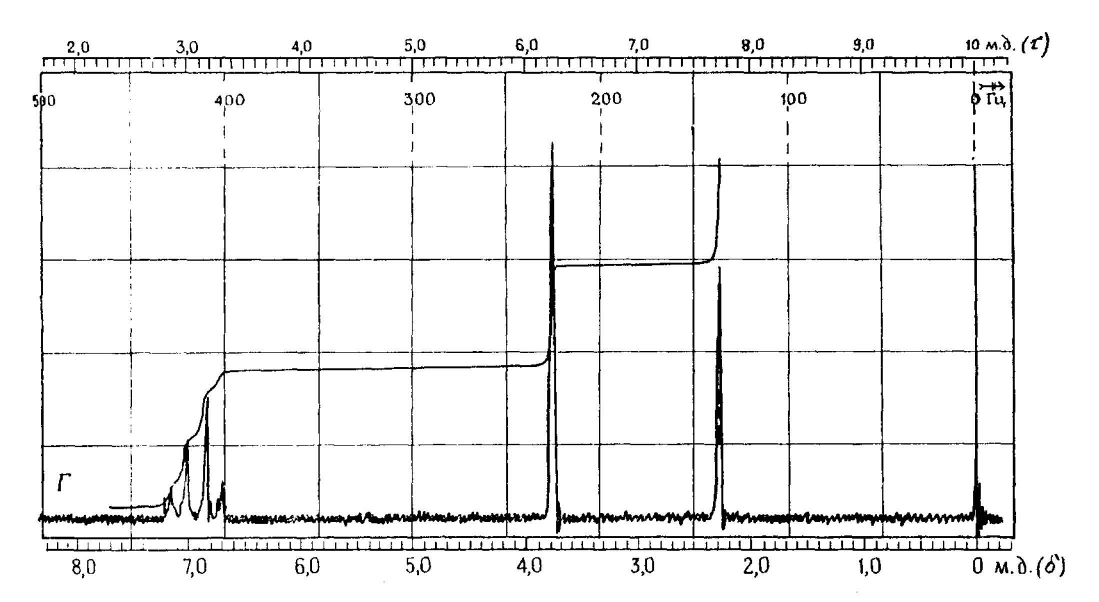
$H_3CO-C_6H_4-OCH_3$ (H, H, H, H)

п-метоксианизол









26*. Как можно отличить друг от друга соединения в приведенных ниже парах при помощи ЯМР- или ИК-спектроскопии? Если вы прибегли к методу ЯМР в случае первого члена пары, вы должны воспользоваться этим же методом и для второго члена.

а) диэтиловый эфир и этанол
б) этанол и этиленгликоль
в) диэтиленгликоль и диметиловый эфир диэтиленгликоля
г) *н*-гексан и ди-*н*-гексиловый эфир
д) 1-гексен и 1-гексеноксид
е) пропен и пропеноксид
ж) пропеноксид и хлоргидрин пропилена

27*. Инфракрасные спектры концентрированных растворов *цис*- и *транс*-1,2-циклопентандиола в CCl_4 почти не отличаются по поглощению связи О—Н. Однако по мере разведения этих растворов тем же CCl_4 спектры претерпевают изменения. При концентрации около 10^{-5} М *транс*-изомер обнаруживает только поглощение свободной связи О—Н, а *цис*-изомер, кроме того, дает поглощение ОН-групп, участвующих в образовании водородных связей. Дальнейшее разбавление не вызывает изменений в спектрах обоих соединений. Чем можно объяснить влияние разбавления на ИК-спектры этих изомеров?

* Решение этой задачи требует знания спектроскопии.

12. ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

12.1. ВВЕДЕНИЕ

В предыдущих главах мы обсудили свыше пятидесяти различных одностадийных реакций, используемых для превращения одного соединения в другое. Одна из целей данной главы — помочь вам повторить многие из этих реакций; другая цель — помочь уяснить, что понятие «органический синтез» вовсе не означает превращение какого-либо исходного вещества в продукт *путем одноступенчатой реакции*. Напротив, вы должны явно представлять себе, что *эти одноступенчатые взаимопревращения служат как бы строительными блоками органического синтеза* и, подобно другим строительным блокам, могут создать что-либо ценное только при комплексном применении. Поэтому мы начнем эту главу с описания того, как планируется многостадийный синтез.

После обсуждения планирования органического синтеза в общих чертах мы перейдем к изучению некоторых конкретных примеров. Студентам бывает трудно помнить все многообразие одностадийных реакций. После приведенных здесь конкретных примеров вы сможете обобщить многие реакции, приведенные в предыдущих главах.

12.2. ПЛАНИРОВАНИЕ СИНТЕЗА (РЕТРОСИНТЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ)

Студенты (да и химики-практики) сталкиваются с двумя основными типами задач органического синтеза. В одном случае данное исходное вещество нужно превратить в определенный желаемый продукт (и этот процесс может потребовать нескольких стадий). Например, вам предложили получить циклогексен из циклогексилбромида — в одном случае и из циклогексана — в другом случае. Первая задача проще, так как вы уже имеете необходимый углеродный скелет (шестичленное кольцо) и функциональную группу, которую в одну стадию можно превратить в конечный продукт (отщепить HBr действием основания).

$$\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{H})\text{Br} \xrightarrow[-\text{HBr}]{\text{основание}} \text{C}_6\text{H}_{10}$$

Во втором случае вы располагаете только углеродным скелетом с нужным числом атомов. Здесь придется сначала ввести функциональную группу (например, Br), которую можно *в свою очередь* превратить в желаемую функциональную группу (C=C). Для этого необходимо начать со свободноради-

кального бромирования цикогексана.

$$\text{циклогексан} \xrightarrow[h\nu]{Br_2} \text{бромциклогексан} \xrightarrow[-HBr]{\text{основание}} \text{циклогексен}$$

Второй тип синтетических задач — это те, которые чаще всего и встречаются в жизни; в них требуется получить желаемый продукт, однако ничего не известно об исходных веществах (хотя некоторые ограничения и могут быть даны в выборе исходных соединений). Например, два синтеза циклогексана, описанные выше, могут быть сформулированы так: «Исходя из доступного промышленного сырья, предложите синтез циклогексана». (*Доступность* и *стоимость* сырья всегда можно узнать по специальным каталогам.)

Как планировать синтез соединения, состоящий из нескольких стадий? Можно написать схему синтеза какого-либо соединения, начиная с исход-

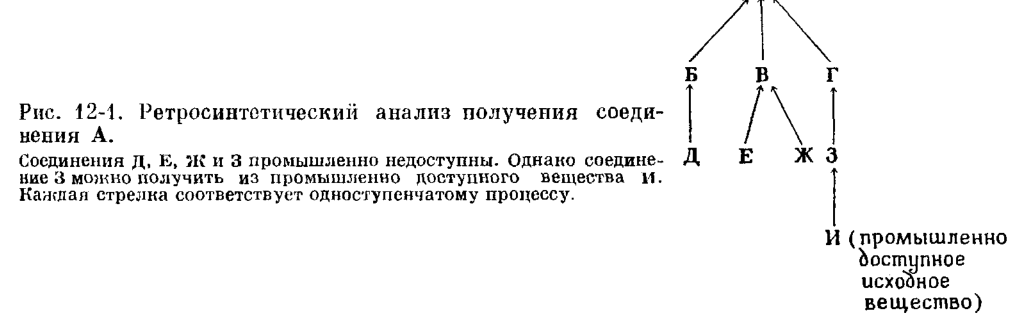


Рис. 12-1. Ретросинтетический анализ получения соединения А.

Соединения Д, Е, Ж и З промышленно недоступны. Однако соединение З можно получить из промышленно доступного вещества И. Каждая стрелка соответствует одноступенчатому процессу.

ного вещества и кончая нужным продуктом, и новичку покажется, что так и следует планировать синтез. В действительности же большинство химиков считают, что наиболее легкий способ планирования — планирование с конца, другими словами, **от продукта реакции к исходному веществу.**

Посмотрим, как это делается на практике. Представьте себе, что вы должны были получить соединение X. Вы обдумываете, с помощью какой одностадийной реакции это можно сделать и из какого соединения. Предположим, что это соединение Y. Тогда вы представляете себе, что Y тоже является продуктом какой-то одностадийной реакции, исходное вещество для которой в свою очередь тоже продукт какой-то одностадийной реакции, и так далее до тех пор, пока не придете к какому-то приемлемому исходному веществу.

Этот поиск исходного соединения для синтеза, исходя из продукта реакции, при котором вы постоянно задаете себе один и тот же вопрос: «Как это можно сделать в одну стадию?», — называется **ретросинтетическим анализом.** Он схематически изображен на рис. 12-1. Из схемы видно, что целевым продуктом синтеза является А. (При этом единственным ограничением в выборе исходного вещества является возможность получения его в промышленном масштабе.) Мы начинаем с вопроса: «Как получить **А** в одну стадию?» Изучение рис. 12-1 показывает, что вещества **Б**, **В** и **Г** могут быть превращены в **А** в одну стадию. Но, к сожалению, ни одного из этих веществ нет в каталогах. Поэтому мы задаем себе следующий вопрос: «Как получить **Б**, **В** или **Г** в одну стадию?» Обращаясь к рис. 12-1, мы видим, что **Б** можно получить из **Д**, **В** — из **Е** или **Ж**, а **Г** — из **З**. Просмотрев каталоги, мы видим, что и все эти исходные вещества также недоступны (т. е. **Д**, **Е**, **Ж** или **З**). Однако единственное исходное вещество, которое можно получить из доступного сырья **И**, это вещество **З**. Следовательно, путь, который мы выбираем, это **А** ← **Г** ← **З** ← **И**, хотя нагляднее его записать так: **И** → **З** → **Г** → **А**.

Когда химик сталкивается с проблемой синтеза очень сложного соединения, он может обратиться к компьютеру[a]. Однако большинство химиков обходятся при решении своих синтетических задач без компьютеров. Они основываются на своем опыте и интуиции, идя *от* конечного продукта *к* доступному исходному веществу.

12.3. ПРИМЕРЫ ПЛАНИРОВАНИЯ СИНТЕЗОВ

В данном разделе мы предлагаем несколько синтезов с использованием метода ретросинтетического анализа. Каждый из этих примеров можно представить как задачу. Первое соединение, которое вам предлагают получить, это монодейтероэтан.

ЗАДАЧА 1. *Используя недейтерированный алкан и другие необходимые реагенты, спланируйте синтез монодейтероэтана.*

CH_3CH_2D **монодейтероэтан**

Начнем с вопроса, как получить монодейтероэтан в одну стадию. Прежде всего нужно решить, как ввести атом дейтерия в молекулу. Один из способов — это взаимодействие реактива Гриньяра с D_2O. Следовательно, мы предполагаем, что показанная ниже реакция будет *последней* стадией в любом выбранном нами окончательном пути.

$$CH_3CH_2MgBr \xrightarrow{D_2O} CH_3CH_2D$$

Но теперь возникает новая задача: как получить *в одну стадию* этилмагнийбромид? Вы уже достаточно хорошо знакомы с реактивами Гриньяра и легко сообразите, что это делается в одну стадию взаимодействием этилбромида и магния в эфире (как растворителе):

$$CH_3CH_2Br \xrightarrow[\text{эфир}]{Mg} CH_3CH_2MgBr$$

Таким образом, мы уже разработали последнюю и предпоследнюю стадии нашего синтеза:

$$CH_3CH_2Br \xrightarrow[\text{эфир}]{Mg} CH_3CH_2MgBr \xrightarrow{D_2O} CH_3CH_2D$$

Но, согласно условиям задачи, исходным веществом должен быть недейтерированный *алкан*, и поэтому мы пока не можем остановиться на намеченном пути. Как же получить этилбромид в одну стадию? Это можно осуществить двумя путями. Один из них — взаимодействие этанола с бромидом фосфора(III):

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{PBr_3} CH_3CH_2Br$$

Другой путь получения этилбромида — свободнорадикальное бромирование этана:

$$CH_3CH_3 \xrightarrow[h\nu]{Br_2} CH_3CH_2Br$$

Второй путь проще, и, кроме того, мы исходим из недейтерированного алкана, как и требовалось по условиям задачи. Таким образом, решение задачи можно представить следующей схемой:

$$CH_3CH_3 \xrightarrow[h\nu]{Br_2} CH_3CH_2Br \xrightarrow[\text{эфир}]{Mg} CH_3CH_2MgBr \xrightarrow{D_2O} CH_3CH_2D$$

ЗАДАЧА 2. *Исходя из этана и других необходимых реагентов, спланируйте синтез 1,2-этандиола.*

$HOCH_2CH_2OH$ **1,2-этандиол**

---

[a] *Gelernter H. L. et al.*, Science **197**, 1041 (1977).

Эта задача отличается от первой, поскольку задан определенный исходный материал. Мы должны все время помнить об этом условии и в подходящий момент подвести весь процесс к исходному этану. Но сначала, как и раньше, задаемся вопросом: «Как получить 1,2-этандиол *в одну стадию*?»

$$? \xrightarrow{??} HOCH_2CH_2OH$$

Поскольку это соединение является *виц*-диолом, его можно получить окислением этена с помощью перманганат-иона:

$$H_2C{=}CH_2 \xrightarrow[OH^{\ominus},\ 25^{\circ}\,C]{MnO_4^{\ominus}} HOCH_2CH_2OH$$

этен

Теперь мы должны получить в одну стадию этен; его можно приготовить дегидробромированием этилбромида:

$$CH_3CH_2Br \xrightarrow[C_2H_5OH]{KOH} CH_2{=}CH_2$$

этилбромид

Далее метод ретросинтетического анализа подводит нас к синтезу этилбромида. Мы уже упоминали выше, что проще всего его получить бромированием этана:

$$CH_3CH_3 \xrightarrow[h\nu]{Br_2} CH_3CH_2Br$$

Таким образом, мы решили поставленную задачу, придя к заданному исходному веществу — этану. Весь синтез представлен ниже:

$$CH_3CH_3 \xrightarrow[h\nu]{Br_2} CH_3CH_2Br \xrightarrow[C_2H_5OH]{KOH} CH_2{=}CH_2 \xrightarrow[OH^{\ominus},\ 25^{\circ}\,C]{MnO_4^{\ominus}} HOCH_2CH_2OH$$

Эта синтетическая задача имеет не одно решение. Не обсуждая все возможные пути синтеза 1,2-этандиола, мы рассмотрим лишь раскрытие цикла этиленоксида, приводящее к тому же гликолю.

$$H_2C\overset{O}{—}CH_2 \xrightarrow{H_3O^{\oplus}} HOCH_2CH_2OH$$

этиленоксид

Для этого нам надо получить сначала этиленоксид:

$$? \xrightarrow{??} H_2C\overset{O}{—}CH_2$$

Этиленоксид можно получить несколькими способами, и, вероятно, лучше всего эпоксидировать этен с помощью надкислоты:

$$H_2C{=}CH_2 \xrightarrow[CH_2Cl_2,\ 25^{\circ}\,C]{RCO_3H} H_2C\overset{O}{—}CH_2$$

Очевидно, мы пришли к тому же ключевому промежуточному продукту — этену, что и в предыдущем способе синтеза. Из уравнений, приведенных ниже, мы ясно видим, что оба альтернативных пути представляют лишь два варианта в нашем *«обратном движении»* от 1,2-этандиола к этану.

$$H_2C\overset{O}{—}CH_2 \xleftarrow[25^{\circ}\,C]{RCO_3H} CH_2{=}CH_2 \xleftarrow[C_2H_5OH]{KOH} CH_3CH_2Br \xleftarrow[h\nu]{Br_2} CH_3CH_3$$

$$H_2C\overset{O}{—}CH_2 \xrightarrow{H_3O^{\oplus}} HOCH_2CH_2OH$$

$$CH_2{=}CH_2 \xrightarrow[25^{\circ}\,C]{KMnO_4/OH^{\ominus}} HOCH_2CH_2OH$$

ЗАДАЧА 3. *Используя этан в качестве единственного органического исходного вещества, а также другие необходимые реагенты, спланируйте синтез 1-пропанола.*

$CH_3CH_2CH_2OH$ 1-пропанол

Эта задача сложнее двух предыдущих. Здесь возникает необходимость увеличения длины углеродной цепи, поскольку желаемый продукт имеет на один атом углерода больше, чем заданное исходное вещество.

Начнем опять с вопроса, как получить 1-пропанол в одну стадию. Ниже даны три возможных ответа на этот вопрос.

$$\text{А. } \underset{\text{пропаналь}}{CH_3CH_2CHO} \xrightarrow[H_2O]{NaBH_4} CH_3CH_2CH_2OH$$

$$\text{Б. } \underset{\text{пропен}}{CH_3CH{=}CH_2} \xrightarrow[\text{б) } H_2O_2,\ OH^{\ominus}]{\text{а) } BH_3,\ \text{ТГФ}} CH_3CH_2CH_2OH$$

$$\text{В. } H_2C\overset{O}{—}CH_2 \xrightarrow[\text{эфир}]{CH_3MgCl} \xrightarrow{H_2O} CH_3CH_2CH_2OH$$

В методе **А** пропаналь (альдегид) восстанавливается до 1-пропанола (первичного спирта) с помощью борогидрида натрия. Если выбрать этот метод, то нужно решить, как получить исходный пропаналь.

В методе **Б** пропен превращается в 1-пропанол с помощью процесса гидроборирования — окисления. Если остановиться на этом методе, нужно решить, как получить исходный пропен.

В методе **В** для раскрытия кольца этиленоксида используют метилмагнийхлорид, и гидролиз образующейся магниевой соли приводит к 1-пропанолу. Следуя этому способу, мы должны были бы сначала получить этиленоксид.

Сначала попробуем по методу **А** дойти в обратном направлении до указанного исходного вещества — этана. Наша первая задача — получить пропаналь CH_3CH_2CHO.

Возможны по меньшей мере три пути получения пропаналя *в одну стадию*: A_1 — окисление 1-пропанола, A_2 — озонолиз 1-бутена, A_3 — окисление 1-хлорпропана.

$$CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow[A_1]{CrO_3/\text{пиридин}} CH_3CH_2CHO \xleftarrow[A_3]{\text{ДМСО, основание}} CH_3CH_2CH_2Cl$$

$$CH_3CH_2CH{=}CH_2 \xrightarrow{O_3} \xrightarrow{Zn,\ H_3O^{\oplus}} CH_3CH_2CHO \quad (A_2)$$

Способ A_1 исключается, поскольку он исходит из 1-пропанола, нашего целевого продукта.

Способ A_2 использует 1-бутен, и нам надо решить, как получить 1-бутен *в одну стадию*. Можно провести дегидратацию 1-бутанола:

$$\underset{\text{1-бутанол}}{CH_3CH_2CH_2CH_2OH} \xrightarrow[\text{нагревание}]{H^{\oplus}} \underset{\text{1-бутен}}{CH_3CH_2CH{=}CH_2} + H_2O$$

Но как мы получим 1-бутанол? Заметьте, что 1-бутанол содержит в молекуле четыре атома углерода, т. е. столько же, сколько в *двух* молекулах этана — нашего исходного вещества. Значит, можно надеяться, что из двух

двууглеродных фрагментов мы получим 1-бутанол. Взаимодействие этилмагнийхлорида с этиленоксидом как раз и приводит к 1-бутанолу.

$$CH_3CH_2MgCl + H_2C\underset{O}{-}CH_2 \xrightarrow{\text{эфир}} \xrightarrow{H_2O} \underset{\text{1-бутанол}}{CH_3CH_2CH_2CH_2OH}$$

Синтез этилмагнийхлорида исходит из этилхлорида, получаемого в свою очередь свободнорадикальным хлорированием этана:

$$CH_3CH_2MgCl \xleftarrow[\text{эфир}]{Mg} CH_3CH_2Cl \xleftarrow[h\nu]{Cl_2} CH_3CH_3$$

Если мы теперь найдем еще способ синтеза этиленоксида, исходя из этана, можно будет считать решенной задачу синтеза 1-пропанола из этана. Вспомним, что эпоксиды легко получаются путем эпоксидирования алкенов (разд. 11.5). Следовательно, этиленоксид можно приготовить из этена:

$$H_2C\underset{O}{-}CH_2 \xleftarrow[CH_2Cl_2,\ 25°C]{C_6H_5CO_3H} CH_2{=}CH_2$$

Вероятно, опыт (или интуиция) подскажет нам, что этен можно получить дегидрогалогенированием этилхлорида, а последний мы как раз получили из этана.

$$CH_2{=}CH_2 \xleftarrow[C_2H_5OH]{KOH} CH_3CH_2Cl \xleftarrow[h\nu]{Cl_2} CH_3CH_3$$

Кажется, мы покончили с этой задачей. Ниже показан выбранный нами способ синтеза 1-пропанола. Заметьте, что он изображен несколько необычно, конечный продукт находится в верхнем левом углу.

$$CH_3CH_2CH_2OH \xleftarrow[H_2O]{NaBH_4} CH_3CH_2CHO \xleftarrow[H_3O^{\oplus}]{Zn} \xleftarrow{O_3} CH_3CH_2CH{=}CH_2$$

$$\uparrow\ -H_2O,\ H^{\oplus},\ \text{нагревание}$$

$$H_2C\underset{O}{-}CH_2 + CH_3CH_2MgCl \xrightarrow{\text{эфир}} \xrightarrow{H_2O} CH_3CH_2CH_2CH_2OH$$

$$\uparrow C_6H_5CO_3H,\ CH_2Cl_2,\ 25°C \qquad \uparrow Mg,\ \text{эфир}$$

$$CH_2{=}CH_2 \xleftarrow[C_2H_5OH]{KOH} CH_3CH_2Cl \xleftarrow[h\nu]{Cl_2} CH_3CH_3$$

Мы решили задачу, использовав не все возможности метода А (не применив способ $А_3$) и даже не рассмотрев методы Б и В. Однако методы Б и В тоже могут привести к 1-пропанолу, как изображено на рис. 12-2 и 12-3 соответственно.

Какой же из методов — А, Б или В — предпочтителен? Все эти методы химически корректны, и все удовлетворяют требованиям поставленной задачи. Когда химик располагает несколькими альтернативными способами синтеза, выбор *лабораторного синтеза* определяется следующими факторами: средним выходом продукта, стоимостью, доступностью специального оборудования, безопасностью процесса и временем, требуемым для полного проведения синтеза.

Указанные три метода не исчерпывают всех возможных ответов на поставленный вопрос. Еще один способ получения 1-пропанола показан ниже. Взаимодействие реактива Гриньяра с диоксидом углерода приводит к магниевой соли карбоновой кислоты (после протонирования эта соль

Заключительные стадии процесса:

$$CH_3CH_2CH_2OH \xleftarrow[OH^{\ominus}]{H_2O_2} \xleftarrow[ТГФ]{BH_3} CH_3CH{=}CH_2 \xleftarrow[нагревание]{H^{\oplus}} CH_3{-}\underset{H}{\overset{OH}{C}}{-}CH_3$$

$$CH_3{-}C(=O){-}H + CH_3MgCl \xrightarrow{эфир} \; \xrightarrow{H_2O} \; (\uparrow)$$

Получение CH_3CHO *и* CH_3MgCl:

$$CH_3{-}C(=O){-}H \xleftarrow[основание]{ДМСО} CH_3CH_2Cl \xleftarrow[h\nu]{Cl_2} CH_3CH_3$$

$$CH_3MgCl \xleftarrow[эфир]{Mg} CH_3Cl \xleftarrow{SOCl_2} CH_3OH \xleftarrow{NaBH_4} H_2C{=}O$$

$$CH_3CH_3 \xrightarrow[h\nu]{Cl_2} CH_3CH_2Cl \xrightarrow[C_2H_5OH]{KOH} CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{O_3} \xrightarrow{Zn,\ H^{\oplus}} (\uparrow H_2C{=}O)$$

Рис. 12-2. Синтез 1-пропанола с использованием пропена в качестве непосредственного предшественника (метод **Б**).

В нижней части рисунка изображены синтезы ацетальдегида CH_3CHO и метилмагнийхлорида из этана. Далее ацетальдегид взаимодействует с метилмагнийхлоридом, образуя 1-пропанол (вверху).

превращается в карбоновую кислоту). На последней стадии карбоновая кислота восстанавливается с помощью алюмогидрида лития до первичного спирта.

$$CH_3CH_3 \xrightarrow[h\nu]{Br_2} CH_3CH_2Br \xrightarrow[эфир]{Mg} \xrightarrow{CO_2}$$

$$\rightarrow CH_3CH_2{-}C(=O){-}O^{\ominus}\ \overset{\oplus}{Mg}Br \xrightarrow{H_3O^{\oplus}} CH_3CH_2{-}C(=O){-}OH \xrightarrow[эфир]{LiAlH_4} CH_3CH_2CH_2OH$$

Заключительные стадии процесса:

$$CH_3CH_2CH_2OH \xleftarrow{H_2O} \xleftarrow{эфир} H_2C{-}CH_2 \ (\text{эпоксид, мостик } O) + CH_3MgCl$$

Получение $H_2C{-}CH_2$ (эпоксид, мостик O) *и* CH_3MgCl:

$$H_2C{-}CH_2\ (\text{мостик } O) \xleftarrow[CH_2Cl_2,\ 25°\,C]{C_6H_5CO_3H} CH_2{=}CH_2 \xleftarrow[C_2H_5OH]{KOH} CH_3CH_2Cl \xleftarrow[h\nu]{Cl_2} CH_3CH_3$$

$$CH_3MgCl \xleftarrow[эфир]{Mg} CH_3Cl \xleftarrow{SOCl_2} CH_3OH \xleftarrow{NaBH_4} H_2C{=}O$$

$$CH_3CH_3 \xrightarrow[h\nu]{Cl_2} CH_3CH_2Cl \xrightarrow[C_2H_5OH]{KOH} CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{O_3} \xrightarrow{Zn,\ H^{\oplus}} (\uparrow H_2C{=}O)$$

Рис. 12-3. Синтез 1-пропанола из этиленоксида как непосредственного предшественника (метод **В**).

В нижней части рисунка изображен синтез этиленоксида и метилмагнийхлорида из этана. Далее этиленоксид взаимодействует с метилмагнийхлоридом, образуя 1-пропанол (верхняя часть рисунка). Метилмагнийхлорид получают так же, как на рис. 12-2.

ЗАДАЧА 4. *Используя органические исходные вещества, содержащие не более пяти атомов углерода в молекуле, и другие необходимые неорганические реагенты, спланируйте синтезы 5-бутил-4-нонена.*

$CH_3(CH_2)_3C{=}CH(CH_2)_2CH_3$ (при C: $(CH_2)_3CH_3$) **5-бутил-4-нонен**

Мы сталкиваемся с двумя основными проблемами: а) создание подходящего углеродного скелета и б) введение двойной связи *в соответствующее положение*. Начнем наш синтез, сосредоточив внимание на введении двойной связи в углеродный скелет выбранного нами предшественника.

Вспомним четыре ближайших предшественника 5-бутил-4-нонана: 5-бутил-4-нонанол (**А**), 5-бутил-5-нонанол (**Б**), 5-бутил-4-хлорнонан (**В**) и 5-бутил-5-хлорнонан (**Г**). Первые два (**А** и **Б**) можно превратить в 5-бутил-4-нонен дегидратацией. Другие два (**В** и **Г**) можно превратить в 5-бутил-4-нонен путем дегидрогалогенирования.

$CH_3CH_2CH_2CH_2{-}CH((CH_2)_3CH_3){-}CH(OH){-}CH_2CH_2CH_3$ $\xrightarrow[-H_2O]{H^\oplus}$

5-бутил-4-нонанол (**А**)

$CH_3CH_2CH_2CH_2{-}C((CH_2)_3CH_3)(OH){-}CH_2CH_2CH_2CH_3$ $\xrightarrow[-H_2O]{H^\oplus}$

5-бутил-5-нонанол (**Б**)

$CH_3CH_2CH_2CH_2{-}CH((CH_2)_3CH_3){-}CH(Cl){-}CH_2CH_2CH_3$ $\xrightarrow[-HCl]{KOH/C_2H_5OH}$

5-бутил-4-хлорнонан (**В**)

$CH_3CH_2CH_2CH_2{-}C((CH_2)_3CH_3)(Cl){-}CH_2CH_2CH_2CH_3$ $\xrightarrow[KOH,\ C_2H_5OH]{-HCl}$

5-бутил-5-хлорнонан (**Г**)

→ $CH_3CH_2CH_2CH{=}C(CH_2CH_2CH_2CH_3)_2$

5-бутил-4-нонен

Из этих четырех реакций две нужно отставить, хотя бы временно, поскольку каждая дает два изомерных алкена. Так, дегидратация вещества **А** и дегидрогалогенирование вещества **В** приводят не только к желаемому алкену, но также и к 5-бутил-3-нонену. [Мы стараемся избегать получения смесей, хотя в данном случае 5-бутил-3-нонен и образуется в незначительных количествах (правило Зайцева).]

$$CH_3CH_2CH_2CH_2{-}CH((CH_2)_3CH_3){-}CH(Z){-}(CH_2)_3CH_3 \xrightarrow{-HZ}$$

(**А**: Z=OH; **В**: Z=Cl)

$$\rightarrow (CH_3CH_2CH_2CH_2)_2C{=}CHCH_2CH_2CH_3 + CH_3CH_2CH_2CH_2CH((CH_2)_3CH_3){-}CH{=}CHCH_2CH_3$$

5-бутил-4-нонен 5-бутил-3-нонен

Дегидратация соединения Б и дегидрогалогенирование соединения Г могут привести только к 5-бутил-4-нонену, поскольку и Б и Г — симметрично построенные соединения.

Теперь следует решить, какое вещество — Б или Г — мы возьмем в качестве исходного в синтезе. Следует вспомнить, что реакция спирта с каким-либо хлорирующим агентом (например, тионилхлоридом) представляет собой удобный путь получения алкилхлоридов. Вероятно, разумнее будет начать синтез непосредственно из спирта Б, содержащего три одинаковых заместителя (*н*-бутильные группы) у третичного карбинольного атома углерода.

Теперь нужно решить, каким способом можно получить третичный спирт Б. В разд. 10.4 уже обсуждалось, что алкены, реагируя с дибораном и монооксидом углерода, дают триалкилкарбинолы R_3COH с одинаковыми алкильными группами. Таким образом, необходимый нам спирт Б можно считать продуктом реакции 1-бутена с дибораном и монооксидом углерода с последующим окислением.

$$\underset{\text{1-бутен}}{CH_3CH_2CH{=}CH_2} \xrightarrow[\text{ТГФ}]{BH_3} \xrightarrow[100^\circ C]{CO} \xrightarrow[OH^\ominus]{H_2O_2} (CH_3CH_2CH_2CH_2)_3COH$$

Написанная выше стадия завершает наш синтез, поскольку исходное вещество содержит только четыре атома углерода (1-бутен), как и требовалось. Теперь мы можем изобразить полную схему синтеза:

$$CH_3CH_2CH{=}CH_2 \xrightarrow[\text{ТГФ}]{BH_3} \xrightarrow[100^\circ C]{CO} \xrightarrow[OH^\ominus]{H_2O_2} (CH_3CH_2CH_2CH_2)_3COH \xrightarrow[\text{нагревание}]{H^\oplus}$$

$$\rightarrow \underset{\text{5-бутил-4-нонен}}{(CH_3CH_2CH_2CH_2)_2C{=}CHCH_2CH_2CH_3}$$

ЗАДАЧА 5. *Спланируйте синтез 5-бром-5-бутилнонана, используя органические исходные вещества, содержащие не более четырех атомов углерода в молекуле.*

$$CH_3(CH_2)_3{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{\underset{(CH_2)_3}{|}}{\overset{Br}{\overset{|}{C}}}{-}(CH_2)_3CH_3 \qquad \text{5-бром-5-бутилнонан}$$

Заданный продукт представляет собой третичный бромид $R_3C{-}Br$, который можно получить удобным способом при взаимодействии соответствующего спирта с бромистоводородной кислотой:

$$R_3C{-}OH + HBr \rightarrow R_3C{-}Br + H_2O$$

Для получения 5-бром-5-бутилнонана по этому способу нам нужен в качестве исходного третичного спирта 5-бутил-5-нонанол. *Но этот спирт был получен при решении предыдущей задачи*, чем мы и можем воспользоваться:

$$\underset{\text{5-бутил-5-нонанол}}{CH_3CH_2CH_2CH_2{-}\overset{(CH_2)_3CH_3}{\overset{|}{\underset{OH}{\underset{|}{C}}}}{-}CH_2CH_2CH_2CH_3} \xrightarrow{HBr} \underset{\text{5-бром-5-бутилнонан}}{CH_3CH_2CH_2CH_2{-}\overset{(CH_2)_3CH_3}{\overset{|}{\underset{Br}{\underset{|}{C}}}}{-}CH_2CH_2CH_2CH_3}$$

Полный синтез 5-бром-5-бутилнонана:

$$CH_3CH_2CH{=}CH_2 \xrightarrow[\text{ТГФ}]{BH_3} \xrightarrow[100^\circ C]{CO} \xrightarrow[OH^\ominus]{H_2O_2} (CH_3CH_2CH_2CH_2)_3COH \xrightarrow{HBr}$$

$$\rightarrow (CH_3CH_2CH_2CH_2)_3CBr$$

ЗАДАЧА 6. *Предложите синтез мезо-4,5-октандиола, используя органические исходные вещества, содержащие не более трех атомов углерода в молекуле, и другие необходимые неорганические реагенты.*

$$CH_3CH_2CH_2-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-CH_2CH_2CH_3 \quad \textit{мезо}\text{-4,5-октандиол}$$

Этот случай уже представляет большие трудности: помимо построения необходимого углеродного скелета и введения гидроксильной группы, нам предстоит рассмотреть стереохимию заданного продукта. Сначала изобразим его в клиновидной проекции.

$$\begin{matrix} HO & & OH \\ H\text{-}C & - & C\text{-}H \\ CH_3CH_2CH_2 & & CH_2CH_2CH_3 \end{matrix} \quad \textit{мезо}\text{-4,5-октандиол}$$

В молекуле нашего продукта содержатся две гидроксильные группы, но они могут быть введены одновременно либо при окислении алкена, либо гидролизом эпоксида

$$\underset{\text{алкен}}{>C=C<} + MnO_4^{\ominus} \xrightarrow[25^\circ C]{OH^{\ominus}} -\underset{|}{\overset{OH}{C}}-\underset{|}{\overset{OH}{C}}- \quad \text{(разд. 8.9)}$$

$$\underset{\text{эпоксид}}{>\overset{O}{C-C}<} + H_2O \xrightarrow{H^{\oplus}} -\underset{|}{\overset{OH}{C}}-\underset{OH}{\overset{|}{C}}- \quad \text{(разд. 11.6)}$$

Следовательно, мы должны избрать в качестве предшественника либо 4-октен, либо 4,5-эпоксиоктан:

$$\underset{\text{4-октен}}{CH_3CH_2CH_2CH=CHCH_2CH_2CH_3} \xrightarrow[OH^{\ominus}]{MnO_4^{\ominus}} CH_3CH_2CH_2-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-CH_2CH_2CH_3$$

$$\underset{\text{4,5-эпоксиоктан}}{CH_3CH_2CH_2\overset{O}{CH-CH}CH_2CH_2CH_3} \xrightarrow{H_3O^{\oplus}} CH_3CH_2CH_2-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-CH_2CH_2CH_3$$

Однако и 4-октен, и 4,5-эпоксиоктан имеют по два изомера (*цис* и *транс*). Нам предстоит решить, можем ли мы использовать любой изомер или только какой-то один. Наше решение будет продиктовано стереохимией реакций, используемых для превращения этих веществ в *мезо*-4,5-октандиол. Начнем с 4-октена.

При окислении алкена перманганат-ионом происходит *цис*-гидроксилирование (разд. 8.9), поэтому мы должны окислить *цис*-4-октен в надежде получить *мезо*-4,5-октандиол.

$$\underset{\textit{цис}\text{-4-октен}}{\begin{matrix} H & & H \\ & C=C & \\ CH_3CH_2CH_2 & & CH_2CH_2CH_3 \end{matrix}} \xrightarrow[OH^{\ominus}]{MnO_4^{\ominus}} \underset{\textit{мезо}\text{-4,5-октандиол}}{\begin{matrix} HO & & OH \\ H\text{-}C & - & C\text{-}H \\ CH_3CH_2CH_2 & & CH_2CH_2CH_3 \end{matrix}}$$

Теперь обратимся к 4,5-эпоксиоктану. Гидролиз эпоксидов приводит к *транс*-гидроксилированию (разд. 11.6). Следовательно, для получения

мезо-4,5-октандиола нам нужно гидролизовать *транс*-4,5-эпоксиоктан.

$$\text{транс-4,5-эпоксиоктан}\ \xrightarrow{H_3O^{\oplus}}\ \text{мезо-4,5-октандиол}$$

транс-4,5-эпоксиоктан — *мезо*-4,5-октандиол

Если мы выбираем окисление *цис*-4-октена перманганат-ионом, нам предстоит дальше найти способ синтеза этого алкена. Аналогично, если мы остановимся на гидролизе *транс*-4,5-эпоксиоктана, мы должны будем найти одностадийный синтез этого эпоксида. Сначала рассмотрим получение *цис*-4-октена и решим, из какого исходного вещества нам его получить.

Как можно синтезировать цис-алкен в одну стадию? Один путь — гидрирование алкина (разд. 9.9), т. е. в качестве предшественника *цис*-4-октена можно использовать 4-октин

$$\underset{\text{4-октин}}{CH_3CH_2CH_2-C\equiv C-CH_2CH_2CH_3}\ \xrightarrow[\text{катализатор Линдлара}]{H_2}\ \underset{\text{цис-4-октен}}{\overset{H\qquad\quad H}{CH_3CH_2CH_2-C=C-CH_2CH_2CH_3}}$$

Но теперь нам предстоит получить 4-октин, содержащий неконцевую тройную связь. Этот тип алкинов можно синтезировать диалкилированием ацетилена. Ниже приведен синтез 4-октина:

$$\underset{\text{4-октин}}{CH_3CH_2CH_2-C\equiv C-CH_2CH_2CH_3}$$

$$\uparrow\ CH_3CH_2CH_2Br$$

$$CH_3CH_2CH_2-C\equiv \overset{\ominus}{C}\ \overset{\oplus}{Na}$$

$$\uparrow\ NaNH_2\ (-NH_3)$$

$$CH_3CH_2CH_2-C\equiv C-H$$

$$\uparrow\ CH_3CH_2CH_2Cl$$

$$H-C\equiv \overset{\ominus}{C}\ \overset{\oplus}{Na}$$

$$\uparrow$$

$$H-C\equiv C-H + NaNH_2$$

Показанный выше синтез 4-октина из ацетилена отвечает условию задачи — исходит из вещества, содержащего меньше четырех атомов углерода.

Ниже дано полное решение данной задачи:

$$\underset{\text{мезо-4,5-октандиол}}{CH_3CH_2CH_2CH(OH)CH(OH)CH_2CH_2CH_3}\ \xleftarrow[OH^{\ominus},\ 25^{\circ}C]{MnO_4^{\ominus}}\ \underset{\text{цис}}{CH_3CH_2CH_2CH=CHCH_2CH_2CH_3}$$

$$\uparrow\ H_2,\ \text{катализатор Линдлара}$$

$$CH_3CH_2CH_2C\equiv C-H\ \xrightarrow{NaNH_2}\ \xrightarrow{CH_3CH_2CH_2Br}\ \underset{\text{4-октин}}{CH_3CH_2CH_2C\equiv CCH_2CH_2CH_3}$$

$$\uparrow\ CH_3CH_2CH_2Br \quad \xleftarrow{NaNH_2}\ H-C\equiv C-H$$

Теперь рассмотрим альтернативный путь синтеза с использованием транс-4,5-эпоксиоктана в качестве предшественника конечного диола. Вспомним, что процесс эпоксидирования протекает стереоспецифично, т. е. *транс*-алкен дает *транс*-эпоксид (разд. 11.5). По-видимому, эпоксидирование *транс*-4-октена приведет к *транс*-4,5-эпоксиоктану. Исходный *транс*-4-октен может быть в свою очередь получен восстановлением 4-октина с помощью натрия в жидком аммиаке (разд. 9.9). Таким образом, оба рассмотренных способа получения *мезо*-4,5-октандиола используют один и тот же промежуточный продукт — 4-октин, как изображено ниже.

$$CH_3CH_2CH_2C{\equiv}CCH_2CH_2CH_3 \xrightarrow{Na/NH_3(жидк.)} \text{транс-}CH_3CH_2CH_2CH{=}CHCH_2CH_2CH_3 \xrightarrow[CH_2Cl_2,\ 25^\circ C]{C_6H_5CO_3H} \text{транс-4,5-эпоксиоктан}$$

транс-4,5-эпоксиоктан

4-октин
(общий промежуточный продукт в обоих синтезах)

ЗАДАЧА 7. *Спланируйте синтез 2-метил-2-бутена, используя органические исходные вещества, содержащие в молекуле не более двух атомов углерода, и другие необходимые неорганические реагенты.*

$$(H_3C)(H)C{=}C(CH_3)_2 \quad \text{2-метил-2-бутен}$$

Этот синтез можно провести двумя различными путями. В одном из них мы введем двойную связь прежде, чем построим полностью углеродный скелет, во втором, наоборот, мы введем двойную связь после завершения построения углеродного скелета. Первый способ изображен на рис. 12-4.

$$H{-}C{\equiv}C{-}H \xrightarrow[NaNH_2]{1} \overset{\oplus}{Na}\ \overset{\ominus}{C}{\equiv}CH \xrightarrow[CH_3Cl]{2} CH_3C{\equiv}CH \xrightarrow[NaNH_2]{3} CH_3{-}C{\equiv}\overset{\ominus}{C}\ \overset{\oplus}{Na}$$

$$\xrightarrow[4]{CH_3I} CH_3{-}C{\equiv}C{-}CH_3 \xrightarrow[HBr]{5} (H_3C)(H)C{=}C(Br)(CH_3) \xrightarrow[\text{эфир, } -70^\circ C]{Li(CH_3)_2Cu,\ 6} (H_3C)(H)C{=}C(CH_3)_2$$

Рис. 12-4. Один из синтезов 2-метил-2-бутена.

В этом способе двойная связь вводится прежде, чем будет завершено построение углеродного скелета молекулы. Начало процесса изображено в нижнем левом углу. Исходным веществом является ацетилен.

Прежде чем обсудить каждую стадию в деталях, мы рассмотрим наиболее сложные стадии.

Стадия 6. Алкилирование винилбромидов с помощью диалкилкупратов лития приводит к алкенам. Это означает, что непосредственным предшественником желаемого продукта может быть 2-бром-2-бутен. (Последний содержит двойную связь, которая должна быть в конечном продукте, но не

имеет подходящего углеродного скелета.)

$$\underset{\text{2-бром-2-бутен}}{\overset{H_3C}{\underset{H}{}}\!\!>C=C<\!\!\overset{Br}{\underset{CH_3}{}}} \xrightarrow[\text{эфир, } -70°\,C]{Li(CH_3)_2Cu} \overset{H_3C}{\underset{H}{}}\!\!>C=C<\!\!\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{}}$$

Стадия 5. Винилгалогенид, использованный в стадии *6*, может быть получен *транс*-присоединением бромистого водорода по тройной связи.

Схема получения 2-метил-2-бутена, в которой углеродный скелет строится прежде, чем вводится двойная связь, показана на рис. 12-5.

$$\overset{H_3C}{\underset{H}{}}\!\!>C=C<\!\!\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{}} \xleftarrow[7]{H^{\oplus}\text{, нагревание}} CH_3CH_2-\overset{OH}{\underset{CH_3}{C}}-CH_3 \xleftarrow[6]{H_2O} \xleftarrow{} \; (5)\; CH_3CH_2MgCl^*$$

$$CH_3C(O)H + CH_3MgCl \xrightarrow[2]{\text{эфир}} \xrightarrow[3]{H_2O} CH_3-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-CH_3 \xrightarrow[4]{CrO_3/\text{пиридин}} CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 \longrightarrow (5)$$

$$CH_3Cl + Mg \xrightarrow[1]{\text{эфир}} CH_3MgCl$$

$$^*CH_3CH_2Cl + Mg \xrightarrow{\text{эфир}} CH_3CH_2MgCl$$

Рис. 12-5. Другой способ синтеза 2-метил-2-бутена.

При этом способе двойная связь вводится в молекулу после построения углеродного скелета. Процесс начинается с получения метилмагнийхлорида.

Рассмотрим некоторые стадии этой схемы.

Стадия 7. Напоминаем, что в схеме, изображенной на рис. 12-5, мы сначала построили необходимый углеродный скелет, а затем ввели двойную связь. Конечный продукт может быть получен как дегидратацией 2-метил-2-бутанола (продукт стадии 6), так и дегидратацией 3-метил-2-бутанола $[CH_3CH(OH)CH(CH_3)_2]$ (пример отщепления по правилу Зайцева). Таким образом, выбор 2-метил-2-бутанола в качестве промежуточного продукта был в некоторой степени произвольным.

Стадия 5. Требуемый продукт является третичным спиртом. Одним из лучших способов получения третичных спиртов является присоединение реактива Гриньяра к кетону. В самом деле, две различные комбинации кето-

$$\underset{\text{ацетон}}{CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3} + CH_3CH_2MgCl \xrightarrow{\text{эфир}} \xrightarrow{H_3O^{\oplus}} CH_3-\overset{OH}{\underset{CH_3}{C}}-CH_2CH_3$$

$$\underset{\text{2-бутанон}}{CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2CH_3} + CH_3MgCl \xrightarrow{\text{эфир}} \xrightarrow{H_3O^{\oplus}} CH_3-\overset{OH}{\underset{CH_3}{C}}-CH_2CH_3$$

на и реактива Гриньяра могут дать 2-метил-2-бутанол, как показано ниже. Реакция с ацетоном предпочтительнее, поскольку ацетон — более легкодоступный кетон, чем 2-бутанон, хотя и последний вполне применим.

Стадия 4 и 2. Очевидным предшественником ацетона является 2-пропанол, который, подобно другим вторичным спиртам, легко окисляется до кетона. Выбрав 2-пропанол, мы напомним далее, что вторичные спирты могут быть получены взаимодействием реактива Гриньяра с альдегидом. Таким образом, предложенная стадия 2 также вполне отвечает требованиям задачи.

ЗАДАЧА 8. *Исходя из органических соединений, содержащих не более двух атомов углерода в молекуле, предложите синтез 4-хлор-4-метил-2-пентена.*

$$CH_3CH{=}CH{-}C(Cl)(CH_3){-}CH_3 \qquad \text{4-хлор-4-метил-2-пентен}$$

Это последний пример в данной главе. Схема решения этой задачи может быть полезной при подготовке к экзаменам. Эта схема представлена на рис. 12-6. Заметьте, что стереохимия продукта не указана, поскольку об этом не было сказано в условии задачи.

$$CH_3{-}C{=}CH{-}C(Cl)(CH_3){-}CH_3 \xleftarrow[\text{пиридин}]{SOCl_2} CH_3{-}CH{=}CH{-}C(OH)(CH_3){-}CH_3$$

$$\uparrow H_2O$$

$$\uparrow$$

$$CH_3CH{=}CHMgBr + CH_3{-}C({=}O){-}CH_3$$

$$CH_3CH{=}CHMgBr \xleftarrow[\text{ТГФ}]{Mg} CH_3CH{=}CHBr \xleftarrow[R\cdot]{HBr} CH_3{-}C{\equiv}C{-}H$$

$$\uparrow CH_3Cl$$

$$H{-}C{\equiv}C{-}H + NaNH_2 \rightarrow \overset{\oplus}{Na}\ \overset{\ominus}{C}{-}C{\equiv}C{-}H$$

$$CH_3{-}C({=}O){-}CH_3 \xleftarrow{CrO_3} CH_3{-}CH(OH){-}CH_3 \xleftarrow{H_2O} \xleftarrow{\text{эфир}} CH_3CHO + CH_3MgCl$$

$$CH_3Cl + Mg \xrightarrow{\text{эфир}} \uparrow$$

Рис. 12-6. Синтез 4-хлор-4-метил-2-пентена.

В нижней части рисунка показан синтез двух ключевых промежуточных продуктов, которые затем взаимодействуют с образованием конечного продукта, как показано в верхней части рисунка.

12.4. ОБЗОР ОДНОСТАДИЙНЫХ РЕАКЦИЙ (ТАБЛИЦЫ)

Одностадийные реакции можно условно разделить на два вида: 1) реакции, используемые для превращения одной функциональной группы в другую, и 2) реакции, используемые для построения (или разрыва) углерод-углеродных связей. Второй тип реакций используется для видоизменения углеродного скелета молекулы. Конечно, изучаемые нами реакции не всегда относятся только к одному из указанных типов; некоторые реакции, превращающие одну функциональную группу в другую, также изменяют и углеродный скелет молекулы данного вещества. Например, взаимодействие метил-

иодида (алкилгалогенида) с цианид-ионом приводит к ацетонитрилу (алкилцианиду). Реакция связана с взаимопревращением функциональных групп, но она также приводит и к увеличению длины углеродной цепи молекулы на один атом.

$$CH_3I + CN^{\ominus} \rightarrow CH_3CN + I^{\ominus}$$

ацетонитрил

В табл. 12-1—12-8 приведены основные реакции, рассмотренные в предыдущих главах. *Реакции, используемые для видоизменения углеродного скелета, помечены звездочками.*

Таблица 12-1

Получение алканов [a]

$$>C=C< \xrightarrow[\text{катализатор}]{H_2} H-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-H \quad \text{(разд. 8.5)}$$

$$>C=C< \xrightarrow[\text{ТГФ}]{BH_3} \xrightarrow[\text{нагревание}]{CH_3CH_2CO_2H} H-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-H \quad \text{(разд. 8.5)}$$

$$-C\equiv C- \xrightarrow[\text{катализатор}]{H_2} -\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}- \quad \text{(разд. 9.9)}$$

$$RMgX \xrightarrow{H_2O} R-H \quad \text{(разд. 6.7)}$$

$$^{*}RX \xrightarrow{LiR_2Cu} R-R \quad \text{(разд. 3.8)}$$

[a] Реакция, отмеченная звездочкой, используется для модификации углеродного скелета.

Таблица 12-2

Получение алкенов [a]

$$H-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-X \xrightarrow[\text{нагревание}]{\text{основание}} >C=C< \quad \text{(разд. 6.3)}$$

$$H-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-OH \xrightarrow[\text{нагревание}]{H^{\oplus}} >C=C< \quad \text{(разд. 6.4)}$$

$$-C\equiv C- \xrightarrow[\text{жидк. } NH_3]{Na} \overset{H}{>}C=C\underset{H}{<} \quad \text{(разд. 9.9)}$$

$$-C\equiv C- \xrightarrow[\text{катализатор Линдлара}]{H_2} \overset{H}{>}C=C\overset{H}{<} \quad \text{(разд. 9.9)}$$

$$-C\equiv C- \xrightarrow[\text{или } Sia_2BH]{BH_3} \xrightarrow[25°C]{CH_3CO_2H} \overset{H}{>}C=C\overset{H}{<} \quad \text{(разд. 9.9)}$$

$$-\overset{|}{C}-\overset{|}{C}- \text{(эпоксид, }-O-\text{)} \xrightarrow[\text{нагревание}]{R_3P} >C=C< \quad \text{(разд. 11.6)}$$

$$^{*}>C=C\overset{X}{<} \xrightarrow{LiR_2Cu} >C=C\overset{R}{<} \quad \text{(разд. 9.6)}$$

[a] Реакция, отмеченная звездочкой, используется для модификации углеродного скелета.

Таблица 12-3

Получение алкинов[a]

$$*H-C\equiv C-H \xrightarrow{\text{основание}} \xrightarrow{R-X} H-C\equiv C-R \xrightarrow{\text{основание}}$$

$$\xrightarrow{R'-X} R'-C\equiv C-R \quad \text{(разд. 9.4)}$$

$$*R-C\equiv C-H \xrightarrow[O_2]{Cu(I)} R-C\equiv C-C\equiv C-R \quad \text{(разд. 9.11)}$$

$$*\,{>}C=O + R-C\equiv C-MgX \rightarrow \xrightarrow{H_2O} R-C\equiv C-\overset{|}{\underset{|}{C}}-OH \quad \text{(разд. 10.4)}$$

$$-CHX-CHX- \xrightarrow[\text{нагревание}]{\text{основание}} -C\equiv C- \quad \text{(разд. 9.4)}$$

[a] Реакции, отмеченные звездочками, используются для модификации углеродного скелета,

Таблица 12-4

Получение галогенидов

$$RH + X_2 \xrightarrow{h\nu\ \text{или}\ R\cdot} R-X \quad \text{(разд. 3.7)}$$

$$R-OH + SOCl_2 \longrightarrow R-Cl \quad \text{(разд. 10.6)}$$

$$R-OH + PX_3 \longrightarrow R-X \quad \text{(разд. 10.6)}$$

$$R-OH + HX \longrightarrow R-X \quad \text{(разд. 5.4 и 10.6)}$$

$${>}C=C{<} + HX \longrightarrow H-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-X \quad \text{(разд. 8.6)}$$

$${>}C=C{<}\underset{>C<}{}H \xrightarrow[\text{нагревание}]{\text{NBC}} {>}C=C{<}\underset{>C<}{}Br \quad \text{(разд. 8.7)}$$

$${>}C=C{<} \xrightarrow{X_2} X-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-X \quad \text{(разд. 8.6)}$$

$$-C\equiv C- \xrightarrow[\text{на холоду}]{HX} \overset{H}{>}C=C\underset{X}{<} \quad \text{(разд. 9.6)}$$

$$-C\equiv C- \xrightarrow{X_2} \overset{X}{>}C=C\underset{X}{<} \xrightarrow{X_2} -\overset{X}{\underset{X}{C}}-\overset{X}{\underset{X}{C}}- \quad \text{(разд. 9.5)}$$

Таблица 12-5

Получение спиртов [a]

$$R{-}X \xrightarrow{H_2O} R{-}OH \quad \text{(разд. 5.3)}$$

$$\gt C{=}C\lt \xrightarrow[H_2O,\ ТГФ]{Hg(OCOCH_3)_2} \xrightarrow{NaBH_4} H{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}OH \quad \text{(разд. 10.4)}$$

$$\gt C{=}C\lt \xrightarrow[ТГФ]{BH_3} \xrightarrow[OH^{\ominus}]{H_2O_2} H{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}OH \quad \text{(разд. 10.4)}$$

$$^{*}\gt C{=}C\lt \xrightarrow[ТГФ]{BH_3} \xrightarrow[\text{нагревание}]{CO} \xrightarrow[OH^{\ominus}]{H_2O_2} \left(H{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\right)_3 COH \quad \text{(разд. 10.4)}$$

$$\gt C{=}O \xrightarrow{MH^{б}} \xrightarrow{H_2O} H{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}OH \quad \text{(разд. 10.4)}$$

$$^{*}\gt C{=}O + RMgX \rightarrow \xrightarrow{H_2O} R{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}OH \quad \text{(разд. 10.4)}$$

$$^{*}\gt C{-}C\lt\ (\text{эпоксид, }{-}O{-}) + RMgX \rightarrow \xrightarrow{H_2O} R{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}OH \quad \text{(разд. 10.4)}$$

$$\gt C{-}C\lt\ (\text{эпоксид, }{-}O{-}) \xrightarrow{LiAlH_4} \xrightarrow{H_2O} H{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}OH \quad \text{(разд. 11.6)}$$

$$\gt C{-}C\lt\ (\text{эпоксид, }{-}O{-}) \xrightarrow[ТГФ]{BH_3} \xrightarrow{H_2O} H{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}OH \quad \text{(разд. 11.6)}$$

$$^{*}R''{-}C\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow O}{\searrow OR'} + 2RMgX \rightarrow \xrightarrow{H_2O} R''{-}\overset{R}{\underset{R}{C}}{-}OH \quad \text{разд. (10.4)}$$

$$\gt C{=}C\lt \xrightarrow[25°C]{MnO_4^{\ominus},\ OH^{\ominus}} {-}\overset{OH}{\underset{|}{C}}{-}\overset{OH}{\underset{|}{C}}{-} \quad \text{(разд. 8.9)}$$

$${-}\overset{|}{C}{-}\overset{|}{C}{-}\ (\text{эпоксид, }{-}O{-}) \xrightarrow[OH^{\ominus}]{H_3O^{\oplus}\ \text{или}} {-}\overset{OH}{\underset{|}{C}}{-}\overset{OH}{\underset{|}{C}}{-} \quad \text{(разд. 11.6)}$$

[a] Реакции, отмеченные звездочкой, используются для модификации углеродного скелета.

[б] Комплексный гидрид металла.

Таблица 12-6

Получение эфиров и эпоксидов

$$2ROH \xrightarrow[\text{нагревание}]{\text{кислота}} R{-}O{-}R \qquad (\text{разд. } 11.3)$$

$$RX + RO^{\ominus} \xrightarrow{ROH} R{-}O{-}R \qquad (\text{разд. } 11.3)$$

$$>C{=}C< + ROH \xrightarrow{Hg(OCOCH_3)_2} \xrightarrow{NaBH_4} H{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}OR \qquad (\text{разд. } 11.3)$$

$$>C{=}C< \xrightarrow[25°C]{RCO_3H,\ CH_2Cl_2} >\underset{\diagdown O \diagup}{C{-}C}< \qquad (\text{разд. } 11.5)$$

$$>C{=}C< \xrightarrow[H_2O]{Cl_2} \xrightarrow{OH^{\ominus}} >\underset{\diagdown O \diagup}{C{-}C}< \qquad (\text{разд. } 11.5)$$

Таблица 12-7

Получение альдегидов [a]

$$^{*}>C{=}C{<}^{}_{H} \xrightarrow{O_3} \xrightarrow[H_3O^{\oplus}]{Zn} >C{=}O + O{=}C{<}^{}_{H} \qquad (\text{разд. } 8.9)$$

$$RCH_2OH \xrightarrow[\text{пиридин}]{CrO_3} RCHO \qquad (\text{разд. } 10.7)$$

$$>C{=}C{<}_{CH_2OH} \xrightarrow{MnO_2} >C{=}C{<}_{CHO} \qquad (\text{разд. } 10.7)$$

$$R{-}C{\equiv}C{-}H \xrightarrow[\text{ТГФ}]{Sia_2BH} \xrightarrow[OH^{\ominus}]{H_2O_2} R{-}CH_2{-}C{\lt}^{O}_{H} \qquad (\text{разд. } 9.7)$$

$$R{-}CH_2X \xrightarrow[\text{основание}]{\text{ДМСО}} R{-}C{\lt}^{O}_{H} \qquad (\text{разд. } 10.7)$$

[a] Реакция, отмеченная звездочкой, используется для модификации углеродного скелета.

Таблица 12-8

Получение кетонов [a]

$$^{*}>C{=}C< \xrightarrow{O_3} \longrightarrow 2\ >C{=}O \qquad (\text{разд. } 8.9)$$

$$R_2CHOH \xrightarrow[\text{пиридин}]{CrO_3} R_2C{=}O \qquad (\text{разд. } 10.7)$$

$$>C{=}C{<}\ {>}C{<}^{OH}_{H} \xrightarrow{MnO_2} >C{=}C{<}\ {>}C{=}O \qquad (\text{разд. } 10.7)$$

$$R{-}C{\equiv}C{-}R \xrightarrow[\text{ТГФ}]{BH_3} \xrightarrow[OH^{\ominus}]{H_2O_2} R{-}CH_2{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}R \qquad (\text{разд. } 9.7)$$

[a] Реакция, отмеченная звездочкой, используется для модификации углеродного скелета.

ЗАДАЧИ

1. Какие из перечисленных ниже соединений не будут давать устойчивых реактивов Гриньяра?

а) CH_3Br
б) CH_2Br_2
в) $H_2C{=}CH{-}(CH_2)_3Br$
г) $HC{\equiv}C{-}(CH_2)_3Br$
д) $CH_3O(CH_2)_9Cl$
е) Br
ж) OH, I
з) $BrCH_2CH_2Cl$

2. Составьте таблицу способов получения соединений, содержащих группу $-CO_2H$ (т. е. карбоновых кислот). Используйте для этой таблицы материал гл. 3—11. Составьте ее аналогично представленным в данной главе таблицам способов получения других соединений.

3. Каждый из приведенных ниже продуктов должен быть получен в одну стадию. Назовите *по крайней мере два* различных непосредственных предшественника (т. е. такие, которые можно превратить в желаемый продукт лишь в одну стадию) каждого продукта. Предложите реагенты для превращения каждого предшественника в желаемый продукт. (Обработку в процессе реакции можно рассматривать как часть одностадийного процесса.)

а) CH_3CH_3
б) $CH_3CH_2CH_2CH_3$
в) $CH_3C{\equiv}CCH_2CH_3$
г) $CH_3C(O)CH_3$
д) $CH_3CH_2CH_2CHO$
е) $CH_3C(O)CH_2CH_3$
ж) *транс*-$CH_3CH{=}CHCH_3$
з) $CH_3CH_2CH_2Cl$
и) $CH_3CH_2OCH_2CH_3$
к) $CH_3CH(OH)CH_2OH$
л) CH_3CO_2H
м) $OHC(CH_2)_8CHO$
н) $CH_3CH_2CHICH_3$
о) $CH_3CH_2CHBrCH_3$
п) O
р) HO, CH_3
с)
т) $CH_3CH_2CH{=}CH_2$
у) $CH_3OCH_2CH_3$
ф) O, CH_3
х) D, D
ц) O, O
ч) $CH_3{-}C(OH)(D){-}CH_3$

4. Ниже даны комбинации реагентов и желаемых продуктов. Предложите исходные вещества для получения указанных продуктов с помощью данных реагентов. Возможно, что для некоторых продуктов вы предложите несколько ответов.

а) HCl; CH_3CH_2Cl
б) BH_3/ТГФ; $[CH_3CH{=}C(CH_3)]_3B$
в) D_2O; CH_3D
г) NБС; $CH_2{=}CH{-}CH_2Br$
д) CrO_3/пиридин; $OHC(CH_2)_6CHO$
е) Br_2/CCl_4; *мезо*-$CH_3CHBrCHBrCH_3$
ж) Br_2/CCl_4; *трео*-$CH_3CHBrCHBrCH_2CH_3$
з) $MnO_4^{\ominus}/OH^{\ominus}$; D,L-$CH_3CH(OH)CH(OH)CH_3$
и) O_3; $CH_3CH_2CO_2H$
к) BH_3/ТГФ, затем H_2O_2; $CH_3C(O)CH_3$
л) $Hg^{2\oplus}/H_3O^{\oplus}$; $CH_3C(O)CH_2CH_3$
м) $OH^{\ominus}$; $H_2C{-}CH_2$ (через O, эпоксид)
н) $Li(CH_3)_2Cu$; $CH_3CH_2CH_3$
о) $OH^{\ominus}$; $HOCH_2CH_2OH$
п) ДМСО/$NaHCO_3$; 4-метилциклогексанон (циклогексанон с $C{=}O$ и группой CH_3)

5. Укажите ошибки в каждом из предложенных ниже синтезов. В каждом из них конечный продукт реакции соответствует желаемому.

а) $$CH_3OH \xrightarrow[\text{эфир}]{SOCl_2} CH_3Cl \xrightarrow[\text{эфир}]{Mg} CH_3MgCl \xrightarrow{CH_3C(O)CH_3} \xrightarrow{H_2O} CH_3{-}C(CH_3)_2{-}OH \xrightarrow[D_2O]{NaOD}$$
$$\rightarrow CH_3{-}C(CD_3)_2{-}OD$$

б) $$CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow[\text{ТГФ}]{BH_3} \xrightarrow[OH^{\ominus}]{H_2O_2} CH_3CH(OH)CH_3 \xrightarrow{CrO_3}$$
$$\rightarrow CH_3{-}C(O){-}CH_3 \xrightarrow[\text{эфир}]{CH_3MgCl} \xrightarrow{H_2O} CH_3{-}C(OH)(CH_3){-}CH_3$$

в) $$CH_3{-}CH{-}CH_2 \text{ (эпоксид, через O)} \xrightarrow[\text{нагревание}]{(C_6H_5)_3P} CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow{\text{NБС}}$$
$$\rightarrow CH_3CH{=}CHBr \xrightarrow{Li(CH_3)_2Cu} CH_3CH{=}CHCH_3$$

г) $$CH_3CH_2CH{=}CH_2 \xrightarrow[CCl_4]{Br_2} CH_3CH_2CHBrCH_2Br \xrightarrow[\text{эфир}]{Mg}$$
$$\rightarrow CH_3CH_2CH(MgBr){-}CH_2MgBr \xrightarrow{D_2O} CH_3CH_2CHD{-}CH_2D$$

д) $CH_3-\underset{\diagdown O \diagup}{CH-CH_2}$ $\xrightarrow[\text{эфир}]{CH_3MgCl}$ $\xrightarrow{H_2O}$

$\rightarrow CH_3-\overset{H}{\underset{CH_3}{C}}-OH$ $\xrightarrow{NaOH}$ $\xrightarrow{CH_3Cl}$ $CH_3-\overset{H}{\underset{CH_3}{C}}-O-CH_3$

е) (метиленциклогексан, $=CH_2$) $\xrightarrow[OH^{\ominus},\ 25°C]{KMnO_4}$ (циклогексанон, $=O$) $\xrightarrow[Pt]{H_2}$

$\rightarrow$ (циклогексанол: OH, H) $\xrightarrow{NaOH}$ $\xrightarrow{CH_2=CH-CH_2Br}$ (циклогексан: OH, $CH_2-CH=CH_2$)

6. Предложите путь синтеза перечисленных ниже соединений, исходя из органических веществ, содержащих в молекуле не более четырех атомов углерода. Используйте также необходимые неорганические реагенты.

а) $CH_3CH_2C(OH)(CH_3)CH_2CH_3$

б) (циклобутан: OH, $CH_2CH_2C{\equiv}CCH_3$)

в) $CH_3CH_2CH(OCH_3)CH(OCH_3)CH_3$ (*эритро*)
г) $CH_3CH_2CH(OCH_3)CH(OCH_3)CH_3$ (*трео*)
д) $CH_3CH_2C(OH)CH_3CH(CH_3)CH_2CH_3$
е) $HOCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$
ж) $CH_3CH_2CH_2CH_2C(OH)(CH_2CH_2CH_3)_2$
з) $(CH_3CH_2CH_2)_3COH$
и) $CH_3CH(OH)CH_2CH_2CH_2CH(OH)CH_3$ (смесь изомеров)
к) $(CH_3)_2C(OH)CH_2CH(OH)CH_3$

л) (циклобутан: H, CH_2OH)

м) $HC{\equiv}C-CH(OH)CH_2CH_2CH_2CH_3$

7. Предложите путь синтеза перечисленных ниже соединений, исходя из органических веществ, содержащих в молекуле не более трех атомов углерода. Используйте также необходимые неорганические реагенты.

а) $CH_3CH(OH)CH_2CH_2CH_3$
б) $(CH_3)_2CHOCH(CH_3)_3$
в) $CH_3CH(C_2H_5)OCH(CH_3)C_2H_5$
г) $CH_3CH(OH)CH(OH)CH_3$ (*мезо*)
д) $CH_3CH(OH)CH(OH)CH_3$ (D, L)
е) $CH_3CH_2CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2CH_3$
ж) $CH_3CH_2CH(OH)CH_3$

з) $CH_3\underset{\diagdown O \diagup}{CH-CH}CH_3$ (*цис*)

и) $CH_3\underset{\diagdown O \diagup}{CH-CH}CH_3$ (*транс*)

к) $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$
л) $CH_3CH(OH)CH_2CH(OH)CH_3$
м) $(CH_3CH_2)_2CHOH$
н) $(CH_3CH_2CH_2)_2CHOH$
о) $(CH_3CH_2CH_2)_3COH$
п) $(CH_3CH_2CH_2CH_2)_2CHOH$
р) $(CH_3CH_2CH_2CH_2)_3COH$

8. Предложите путь синтеза перечисленных ниже соединений, исходя из органических веществ, содержащих не более двух атомов углерода в молекуле. Используйте также необходимые неорганические реагенты.

а) $CH_3CH_2CH_2OH$
б) $CH_3CH(OH)CH_3$
в) $CH_3CH(OH)CH_2CH_3$
г) $CH_3CH(OH)CH_2CH_2CH_3$
д) $CH_3CH_2CH(OH)CH_2CH_3$
е) $(CH_3CH_2)_3COH$
ж) $(CH_3CH_2CH_2)_3COH$
з) $(CH_3CH_2CH_2CH_2)_2C(CH_3)OH$
и) $CH_3C(CH_2CH_3)(CH_2CH_2CH_3)OH$
к) $CH_3CH(OH)CH(OH)CH_3$ (*мезо*)
л) $CH_3CH(OH)CH(OH)CH_3$ (D,L)

9. Предложите путь синтеза перечисленных ниже соединений, исходя из органических веществ, содержащих не более трех атомов углерода в молекуле. Используйте также необходимые неорганические реагенты.

а) $CH_3CH_2OCH_2CH_2Cl$
б) $BrCH_2CHBrCH_2CH_2CHBrCH_2Br$ (смесь изомеров)
в) $(CH_3)_3CBr$
г) $(CH_3CH_2)_3CBr$
д) $(CH_3CH_2)_2C(CH_2CH_2CH_3)Cl$
е) $CH_3CH_2CH{=}CHBr$ (только E-изомер)
ж) $CH_3CH_2CH_2OH$
з) $(CH_3CH_2CH_2)_3COH$
и) $CH_3CH(OH)CH_2CH_2CH_2CH_2OH$
к) CH_3CHO
л) $CH_3C(O)CH_3$
м) $CH_3CH_2C(O)CH_3$
н) $OHC{-}CHO$
о) $OHC{-}CH_2CH_2CH_2{-}C(O){-}CH_3$
п) $(CH_3)_2CHOCH(CH_3)_2$
р) $CH_3C{\equiv}CCH_2OH$

10. Предложите путь синтеза следующих соединений, используя в качестве органических исходных веществ алкен(ы), а также необходимые неорганические реагенты:

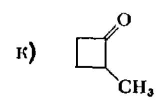
а) $HOCH_2CH_2OH$
б) $HO(CH_2)_5OH$
в) $CH_3CH(OH)CH_2CH_2CH(OH)CH_3$ (смесь изомеров)
г) $CH_3CH_2CH(OH)CH_3$
д) $CH_3CH_2C{\equiv}CC(CH_3)_2OH$

11. Предложите путь синтеза перечисленных ниже соединений, исходя из органических веществ, не содержащих дейтерия и имеющих в молекуле не более трех атомов углерода. Используйте необходимые неорганические реагенты, содержащие дейтерий (т. е. D_2 или D_2O).

а) CH_3CH_2D
б) CH_2DCH_2D
в) CHD_2CHD_2
г) CH_3OD
д) $HOCH_2D$
е) CH_2DCH_2Cl
ж) $CH_2DCH_2CH_2D$
з) $CH_3CD(OH)CH_3$
и) $CHD{=}CHCH_3$
к) $DCH_2CH_2CH_2CH_2D$
л) $CH_2{=}CDCH_3$
м) $CH_3CD(OH)CD(OH)CH_3$(*мезо*)
н) $CH_3CD(OH)CD(OH)CH_3$(D,L)
о) $(CH_3CH_2)_3CD$
п) CH_3CH_2CDO
р) $CH_3CH_2CH_2CDO$
с) $CH_3CH_2CH_2CD_2OH$
т) $CH_3CH_2CD_2CD_2OH$

12. Предложите путь синтеза перечисленных ниже соединений, исходя из органических веществ, имеющих не более четырех атомов углерода в молекуле. Используйте также необходимые неорганические реагенты.

а) $OHC(CH_2)_3CHO$
б) $CH_3CH_2CH_2C(O)CH_2CH_2CH_3$
в) $CH_3CH_2C(O)CH_2CH_2CH_2CH_3$
г) $CH_3C(O)CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$
д) $OHCCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$
е) $(CH_3)_2CHCH_2C(O)CH_3$
ж) $(CH_3)_2CHCH_2C(O)CH_2CH_3$
з) $(CH_3)_2CHCH_2CH_2CHO$
и) $[(CH_3)_2CHCH_2CH_2CH_2]_2C{=}O$

к) 

л) $CH_3C(O)CH_2CH_2CH{=}CH_2$
м) $(CH_3)_3CC(O)C(CH_3)_3$

13. ДИЕНЫ И ТЕРПЕНЫ

13.1. ВВЕДЕНИЕ

В предыдущих главах мы рассматривали изолированные функциональные группы, поведение которых не зависело от их окружения. В настоящей и последующих главах внимание будет сконцентрировано на взаимном влиянии подвижных пар электронов, разделенных простой связью. Для таких систем, называемых **сопряженными**, возникает ряд важных вопросов: 1. Каковы границы взаимного влияния сопряженных групп? 2. Как можно количественно определить это взаимодействие? 3. Каковы теоретические основы этого взаимодействия? 4. Можно ли принципиально считать сопряженную систему новой функциональной группой?

Невозможно детально охватить все бесчисленные комбинации сопряженных систем, часть из которых представлена ниже. Мы подробно рассмотрим лишь сопряженные связи углерод — углерод, поскольку сопряженные диены чрезвычайно важны и достаточно хорошо изучены.

$H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2$ 1,3-бутадиен

$H_2C{=}CH{-}CH{=}\ddot{O}:$ акролеин

$H_2C{=}CH{-}C{\equiv}N:$ акрилонитрил

$H_2C{=}CH{-}\ddot{Cl}:$ винилхлорид

$H_2C{=}CH{-}\ddot{O}{-}CH_3$ метилвиниловый эфир

$C_6H_5{-}CH{=}CH_2$ стирол

примеры сопряженных систем

Мы начнем эту главу с рассмотрения электронной структуры простейшего сопряженного диена, 1,3-бутадиена. Затем мы познакомимся с простейшими реакциями присоединения, включая процессы полимеризации. Далее наше внимание будет сконцентрировано на реакции, характерной для большинства сопряженных диенов, **реакции Дильса — Альдера**. В конце главы мы рассмотрим два класса соединений природного происхождения, в которых имеются сопряженные системы.

13.2. СТРУКТУРА 1,3-БУТАДИЕНА

1,3-Бутадиен представляет собой простейшую π—π-сопряженную систему, и ему будет уделено наибольшее внимание. Взаимодействие между π-связями в 1,3-бутадиене должно быть выявлено *тщательным* анализом свойств, обусловленных как центральной связью, так и концевыми двойными связями. Поэтому прежде всего мы остановимся на длине простой связи углерод — углерод в 1,3-бутадиене.

ДЛИНА СВЯЗИ. Точное измерение длины связи $C_2—C_3$ (так называемой простой связи) вызвало замешательство среди химиков-органиков (и синтетиков и теоретиков), поскольку связь оказалась «слишком короткой». В самом деле, она короче простых связей в этане, пропене, *н*-бутане и 2-бутене.

1,3-Бутадиен		Этан		Пропен		*н*-Бутан		2-Бутен	
$C_1=C_2-C_3=C_4$		C—C		$C_1=C_2-C_3$		$C_1-C_2-C_3-C_4$		$C_1-C_2=C_3-C_4$	
C_1-C_2	1,33Å	C—C	1,53Å	C_1-C_2	1,34Å	C—C	1,54Å	C_1-C_2	1,52Å
C_2-C_3	1,48Å			C_2-C_3	1,50Å			C_2-C_3	1,34Å

В течение ряда лет считали, что такое «укорочение связи» является доказательством взаимодействия между двумя π-связями 1,3-бутадиена. Поскольку центральная простая связь оказалась «слишком короткой», а двойные связи, как известно, короче простых, было решено, что именно π—π-взаимодействие придает центральной связи $C_2—C_3$ несколько больший характер двоесвязанности, чем можно предположить на основании нормальной структуры Льюиса.

$$\mathrm{H-\overset{\overset{H}{|}}{C}=\overset{\overset{H}{|}}{C}-\overset{\overset{H}{|}}{C}=\overset{\overset{H}{|}}{C}-H}$$ **1,3-бутадиен, структура Льюиса**

Увеличение характера двоесвязанности $C_2—C_3$-связи можно объяснить таким распределением π-электронов, при котором концевые атомы углерода несут противоположные заряды, а связь $C_2—C_3$ оказывается двойной. При этом получается структура, отличная от первоначальной.

$$\underset{\textbf{А}}{\mathrm{H_2C=\overset{H}{C}-\overset{H}{C}=CH_2}} \longleftrightarrow \underset{\textbf{Б}}{\mathrm{H_2\overset{\oplus}{C}-\overset{H}{C}=\overset{H}{C}-\overset{\ominus}{\ddot{C}}H_2}} \longleftrightarrow \underset{\textbf{Б}'}{\mathrm{H_2\overset{\ominus}{\ddot{C}}-\overset{H}{C}=\overset{H}{C}-\overset{\oplus}{C}H_2}}$$

Таким образом, можно утверждать, что структура А недостаточна для описания 1,3-бутадиена, и последний должен быть представлен как резонансный гибрид структур **А**, **Б** и **Б′**. Это *не означает*, однако, что 1,3-бутадиен — смесь структур **А**, **Б** и **Б′** или что эти структуры находятся в каком-то равновесии. Наконец, это *не означает*, что структуры А, Б и Б′ реально существуют! Это лишь общепринятый способ выражения того, что молекула является *гибридом* различных состояний А, Б и Б′. Структуры Б и Б′ одинаково важны для описания реального 1,3-бутадиена, но все же меньше, чем структура А, из-за имеющегося в них разделения зарядов, а следовательно, уменьшения числа ковалентных связей.

ВЛИЯНИЕ ГИБРИДИЗАЦИИ. В конце 50-х годов Дьюар высказал предположение, что простая связь в 1,3-бутадиене *закономерно* является укороченной. Он справедливо утверждал, что простую связь в этане, пропене, *н*-бутане и 2-бутене было ошибочно использовать в качестве модели, поскольку это связь между $C_{sp^2}—C_{sp^3}$ или $C_{sp^3}—C_{sp^3}$, а не простая связь между $C_{sp^2}—C_{sp^2}$-гибридизованными атомами углерода. Поскольку sp^2-орбитали расположены ближе к ядру, чем sp^3-орбитали, можно ожидать, что длина углерод-углеродной связи изменяется в следующем порядке: $C_{sp^2}—C_{sp^2} < C_{sp^2}—C_{sp^3} < C_{sp^3}—C_{sp^3}$, что и наблюдается в действительности.

1. Какой из написанных ниже структур соответствуют следующие *длины простых связей* С—С: 1,37, 1,53, 1,43, 1,46 и 1,50 Å?

$$H-C\equiv C-CH_3 \qquad HC\equiv C-CH=CH_2$$
$$H_3C-CH_3 \qquad H-C\equiv C-C\equiv C-H$$
$$H_2C=CH-CH_3$$

В настоящее время признано, что в 1,3-бутадиене имеется только небольшая делокализация π-электронов. Вообще после работ Дьюара длину связи уже не считают веским аргументом в пользу сопряжения.

ТЕПЛОТА ГИДРИРОВАНИЯ. В этом разделе мы рассмотрим теплоты гидрирования диенов. Согласно данным табл. 13-1, теплота гидрирования

Таблица 13-1

Теплоты гидрирования

Соединение	Теплота гидрирования, ккал/моль
Пропен	30,1
1-Пентен	30,3
1,4-Пентадиен	60,6
1,3-Пентадиен	54,1
1,3-Бутадиен	57,0

моноалкенов с одной алкильной группой при двойной связи равна ~ 30 ккал/моль. Тогда для 1,3-бутадиена теплота гидрирования должна составлять около 60 ккал/моль. Однако наблюдаемая теплота гидрирования

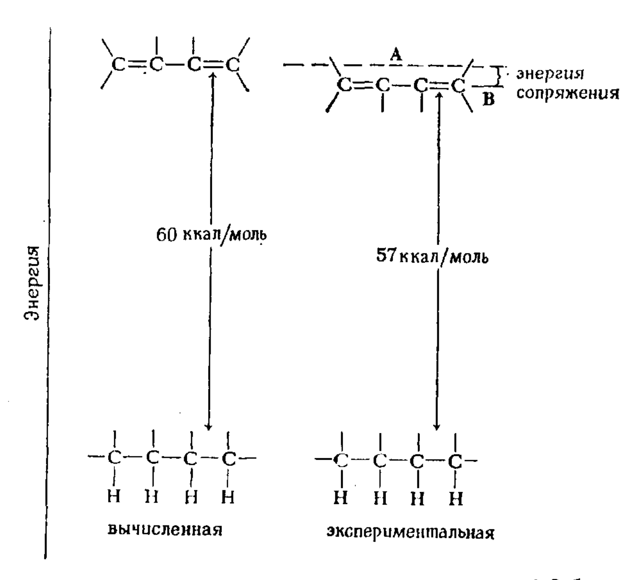


Рис. 13-1. Влияние сопряжения на теплоту гидрирования 1,3-бутадиена.

Энергия уровня A равна удвоенной теплоте гидрирования пропена, энергия уровня B определена экспериментально по теплоте гидрирования 1,3-бутадиена. *Энергия сопряжения* равна разности энергий A — B.

для 1,3-бутадиена и других сопряженных диенов несколько меньше, а следовательно, сопряженные диены устойчивее, чем можно было ожидать. Вы-

грыш в энергии, получаемый в результате сопряжения, называется *энергией сопряжения* * 1,3-бутадиена (рис. 13-1).

Благодаря резонансу реальная молекула должна быть более стабильной, чем любая резонансная структура. Некоторые авторы считают, что вряд ли энергия сопряжения может доказывать делокализацию π-электронов в 1,3-бутадиене. По аналогии с проблемой «укороченной связи» можно считать, что разность энергии на 3 ккал/моль вызвана другими причинами.

К примеру, sp^2 — sp^2-гибридизация укорачивает связь C_2—C_3 1,3-бутадиена (1,48 Å). Дьюар доказал, что с уменьшением длины простой связи (например, C_{sp^2}—C_{sp^3} короче, чем связь C_{sp^3}—C_{sp^3}) прочность связи возрастает, т. е. чем короче связь, тем молекула стабильнее. Именно поэтому

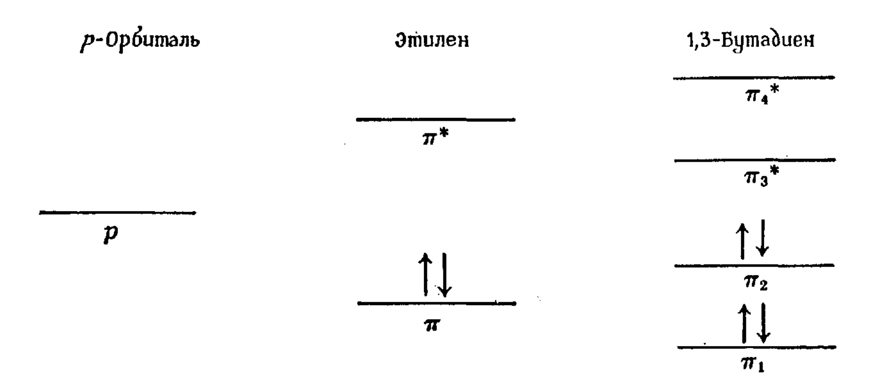


Рис. 13-2. Энергетические уровни изолированной атомной *p*-орбитали, молекулярных орбиталей этилена и молекулярных орбиталей 1,3-бутадиена.

Молекулярные орбитали, лежащие ниже уровня *p*, являются связывающими орбиталями. Указаны связывающие молекулярные орбитали этилена (π) и 1,3-бутадиена (π_1 и π_2).

1,3-бутадиен более устойчив (имеет более низкую теплоту гидрирования), чем можно было ожидать.

Эти рассуждения можно обобщить следующим образом: изменение гибридизации влияет на длину связи, *что* ведет к изменению прочности связи.

МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ В ПРИМЕНЕНИИ К 1,3-БУТАДИЕНУ. Одним из методов описания распределения π-электронной плотности в 1,3-бутадиене является метод молекулярных орбиталей. Выделим σ-фрагмент, содержащий электронные пары и четыре *p*-орбитали. Взаимодействие этих *p*-орбиталей (что можно представить комбинацией волновых уравнений) приводит к новым молекулярным орбиталям (МО) интересующей нас сопряженной системы. Каждая из этих молекулярных орбиталей охватывает все четыре атома углерода.

Энергии четырех π-молекулярных орбиталей 1,3-бутадиена указаны на рис. 13-2. Будет полезно сравнить их, во-первых, с энергиями изолированных *p*-орбиталей и, во-вторых, с энергиями молекулярных орбиталей этилена. Поэтому все указанные значения приведены на рис. 13-2.

У 1,3-бутадиена имеются две связывающие молекулярные орбитали, обозначенные π_1 и π_2 на рис. 13-2, и две разрыхляющие молекулярные орбитали, обозначенные π_3^* и π_4^*. Поскольку 1,3-бутадиен содержит в целом четыре π-электрона, на каждой π_1- и π_2-орбитали будет находиться по два электрона. Молекулярные орбитали π_3^* и π_4^* должны быть вакантными. Абсолютное

---

* Используются также термины *энергия делокализации* и *энергия резонанса*.

заполнение связывающих орбиталей и незанятость разрыхляющих орбиталей свидетельствуют о том, что 1,3-бутадиен должен быть стабильной молекулой, где все электроны спарены.

Для более полного понимания π_1-, π_2-, π_3^* и π_4^*-уровней и смысла диаграммы на рис. 13-2 вернемся к первоначальному описанию *p*-орбитали. В гл. 1 мы говорили, что форма *p*-орбитали определяется вероятностью нахождения электрона на данном расстоянии от ядра, и описывали форму *p*-орбитали в смысле вероятности нахождения электрона на данном расстоянии от ядра. В то же время мы отмечали, что волновая функция ψ не имеет однозначного физического смысла. Однако квадрат волновой функции ψ^2 имеет физический смысл; он определяет плотность вероятности для орбитали.

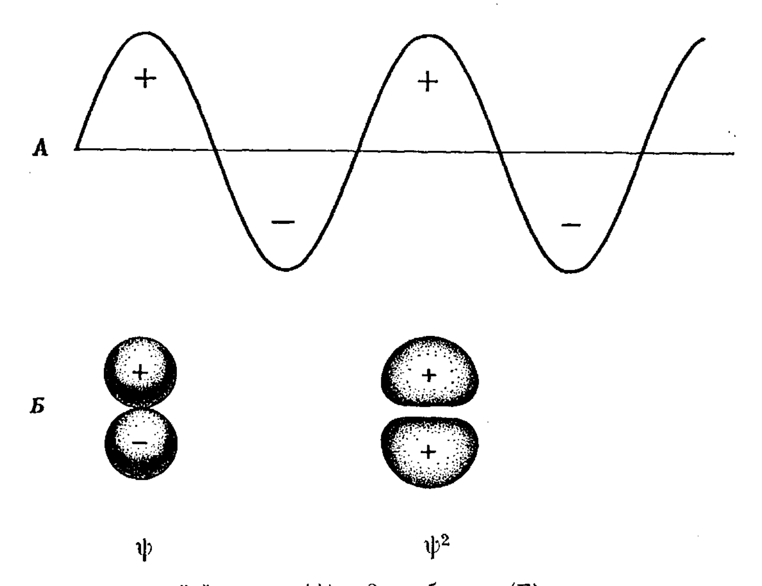


Рис. 13-3. Знаки волновой функции (А) и 2*p*-орбитали (Б).

В то время как доли ψ имеют противоположные знаки, доли ψ^2 имеют положительные знаки. Однако *форма* орбитали описывается функцией ψ^2, а не ψ.

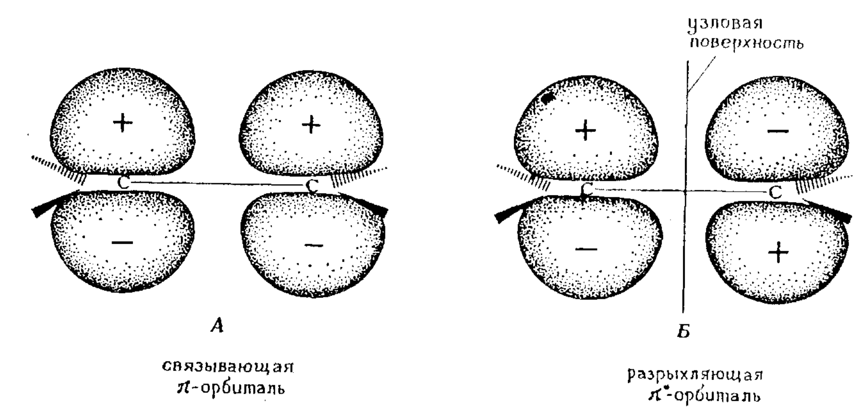
Считается, что волна (вернее, синусоида) имеет положительную и отрицательную амплитуды (рис. 13-3). Равным образом для *p*-орбитали можно найти функцию ψ с различными знаками. Это означает, что одна доля *p*-орбитали будет иметь положительный знак, а другая — отрицательный *.

При изображении волновой функции *p*-орбитали доли будут сферическими и с противоположным знаком. Если обозначить плотность вероятности ψ^2, доли напоминают нечто вроде капли и обе имеют положительный знак (рис. 13-3). Хотя знаки (+) и (—) иногда приписывают ψ^2, а не ψ, подразумевают, что они относятся к ψ. Мы будем поступать так же, чтобы облегчить наше обсуждение.

Итак, снова рассмотрим способы π-перекрывания между соседними *p*-орбиталями. Доли *p*-орбиталей должны иметь знаки. Можно представить два варианта (А и Б, показанные ниже). Волновая теория указывает, что при сближении орбиталей, имеющих одинаковый знак, происходит перекрывание, и, наоборот, при комбинации двух орбиталей с противоположным

* Это не означает положительный и отрицательный электрические заряды, а указывает математический знак волновой функции электрона в данном участке пространства.

знаком возникает узловая поверхность. Таким образом, А и Б представляют соответственно связывающую и разрыхляющую π-орбитали.



Учитывая это, построим четыре молекулярные орбитали 1,3-бутадиена (рис. 13-4). Орбиталь π_1 с наименьшей энергией охватывает все четыре атома углерода, т. е. здесь нет никаких узлов между углеродными атомами. Вторая занятая орбиталь (π_2) имеет узел между C_2- и C_3-атомами. Только одно ста-

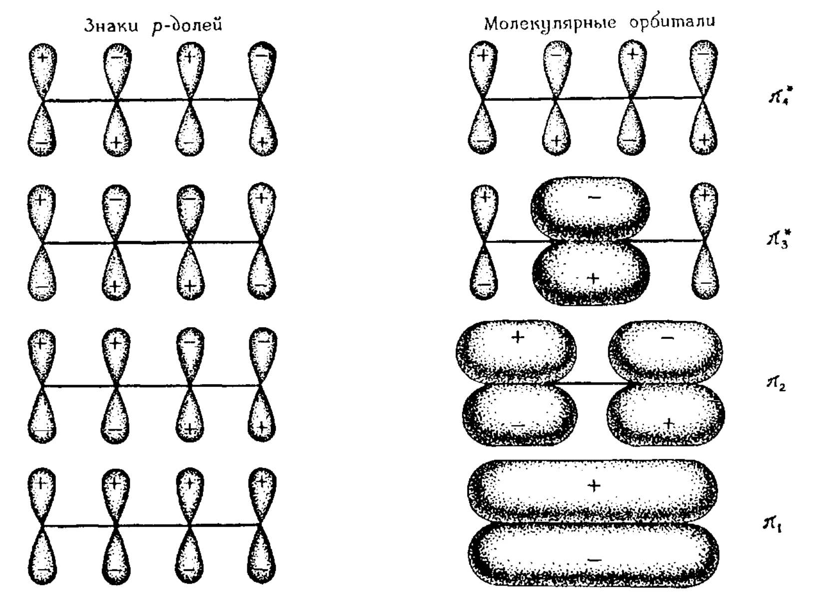


Рис. 13-4. Молекулярные орбитали 1,3-бутадиена.

Знаки атомных орбиталей приведены слева, а суммарные молекулярные орбитали—справа. Обратите внимание, что узлы получаются при сложении долей с противоположными знаками. Орбитали изображены упрощенно: в виде «гантелей» и «цилиндров».

билизирующее перекрывание (между C_2 и C_3) происходит на π_3^*-орбитали, а для орбитали π_4^* вообще отсутствует какое-либо π-связывание. Отметим, что энергия молекулярной орбитали возрастает с увеличением числа узлов. Молекулярная орбиталь 1,3-бутадиена с самым низким уровнем энергии не имеет узлов между атомами углерода. При появлении одного узла энергия орбитали увеличивается на один уровень.

Диаграмма молекулярных орбиталей 1,3-бутадиена явно требует некоторой двоесвязанности между атомами C_2 и C_3. В самом деле, простое сопоставление π_1- и π_2-орбиталей подтверждает существенный π-характер цен-

тральной связи. Более детальный анализ покажет, что простая диаграмма молекулярных орбиталей преувеличивает степень образования π-связи, но она подтверждает и существование некоторой делокализации π-электронов в сопряженных двойных связях.

13.3. СВОЙСТВА 1,3-БУТАДИЕНА

В этом разделе мы увидим, как свойства 1,3-бутадиена (порядок связи, электронные спектры и вращение вокруг связей) согласуются с π—π-взаимодействием между атомами C_2 и C_3.

ПОРЯДОК СВЯЗИ. Итак, центральная связь в 1,3-бутадиене не является ни простой, ни двойной. Но какова же она? Какова степень «двоесвязанности» в этой «простой» связи? Эту задачу можно решить как теоретически, так и экспериментально, и поскольку экспериментальный подход дает прямой ответ, он и будет изложен здесь.

Порядок связи (определяемый как *число ковалентных связей* или *эквивалентов между двумя ядрами*) равен для этана 1, для этена 2, для этина 3. Порядок связи для любой углерод-углеродной связи может быть определен путем измерения длины связи и сравнения ее с длиной углерод-углеродной связи этана, этена и этина. Этим методом было установлено, что центральная С—С-связь в 1,3-бутадиене имеет порядок 1,12. Это означает, что она более похожа на простую связь, чем на двойную.

---

2. *Порядок π-связи* — еще один критерий двоесвязанности между двумя атомами. Простая связь имеет нулевой порядок π-связи, а двойная связь — 1. Каков порядок π-связи между атомами C_2 и C_3 в 1,3-бутадиене?

3. Фенантрен реагирует с бромом с образованием 9,10-дибромфенантрена. *Учитывая это*, определите, какая связь в фенантрене имеет наивысший порядок π-связи?

фенантрен $+ Br_2 \rightarrow$ 9,10-дибромфенантрен

УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫЕ СПЕКТРЫ*. Длинноволновая полоса (с самой низкой энергией) 1,3-бутадиена находится при 217 нм. Она обусловлена переходом электрона с π_2- на π_3^*-уровень. Этилен, с другой стороны, поглощает при 187 нм. Причина такого различия в спектрах ясна из рис. 13-2. Мы видим, что сопряжение в 1,3-бутадиене уменьшает расстояние между высшей занятой молекулярной орбиталью (ВЗМО) π_2 и низшей свободной молекулярной орбиталью (НСМО) π_3^*, а следовательно, уменьшает энергию, необходимую для возбуждения. Это уменьшение энергии, необходимой для возбуждения, продолжается по мере возрастания сопряжения. В самом деле, разность энергий между ВЗМО и НСМО высокосопряженных молекул настолько мала, что эти молекулы поглощают в видимой области спектра. Другими словами, высокосопряженные молекулы часто окрашены (табл. 13-2).

УФ-Спектр 1,3-бутадиена и данные табл. 13-2 свидетельствуют о том, что сопряженные полиены не могут рассматриваться как простая «совокуп-

* Прежде следует ознакомиться с гл. 28 «Ультрафиолетовая спектроскопия» (том 2).

Таблица 13-2

Электронные спектры сопряженных полиенов
$H-(CH=CH)_n-H$ [a]

n	$\lambda_{макс}$, нм (изооктан)	n	$\lambda_{макс}$, нм (изооктан)
2	217	6	365
3	268	7	390
4	304	8	410
5	335	9	446

[a] Если возможны геометрические изомеры, то предполагается, что основной вклад в спектральные данные обусловлен только *транс*-изомерами. С увеличением длины волны уменьшается энергетический разрыв между ВЗМО и НСМО.

ность этиленов». Сопряженный диен представляет собой хромофор с собственными характеристическими электронными переходами. Такими же являются и истинные сопряженные полиены.

---

4. Почему электронный спектр приведенного ниже соединения больше похож на электронный спектр тетраметилэтилена, а не гексаметил-1,3-бутадиена? (*Указание*: постройте модель.)

CH_3, CH_3, $(CH_3)_3C$: $C=C$; $C=C$: $(CH_3)_3C$, CH_3, CH_3

ОГРАНИЧЕННОЕ ВРАЩЕНИЕ ВОКРУГ СВЯЗИ C_2-C_3. Спектроскопические данные указывают на существование барьера вращения вокруг связи C_2-C_3 в 1,3-бутадиене, равного приблизительно 5 ккал/моль. Эта величина заметно больше, чем барьер вращения в этане, равный 3 ккал/моль (рис. 3-1).

Взаимопревращение конформеров 1,3-бутадиена, называемых «*s*-цисоидной» и «*s*-трансоидной» формами, происходит быстро при комнатной температуре. Эти конформационные диастереомеры отличаются по своей геометрии относительно «простой» связи (здесь *s* — single), имеющей характер двоесвязанности.

H, H_2C — C — C — H, CH_2 ⇄ H, H_2C — C — C — CH_2, H

s-цисоидная   *s*-трансоидная

Наличие барьера вращения вокруг связи C_2-C_3 в 1,3-бутадиене можно объяснить двояким образом. Во-первых, возможно, что он обусловлен малой степенью двоесвязанности между C_2 и C_3. Во-вторых, уменьшение длины связи между C_2 и C_3 должно приводить к увеличению отталкивания между группами при C_2 и C_3, и это должно увеличивать барьер вращения. Вполне допустимо, что оба этих эффекта имеют место.

---

5. Объясните, почему 1,3-циклогексадиен существует только в виде *s*-цисоидной формы, в то время как 1,3-циклогексадекадиен известен в обеих — *s*-цисоидной и *s*-трансоидной формах.

13.4. РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ К 1,3-БУТАДИЕНУ

Можно много спорить о характере электронных взаимодействий в π-системе сопряженных диенов, но нет никаких сомнений в присущей сопряженным диенам высокой реакционной способности.

ИОННОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ БРОМА К 1,3-БУТАДИЕНУ. При взаимодействии 1,3-бутадиена с избытком брома (в тетрахлориде углерода) получается смесь *мезо*- и D,L-1,2,3,4-тетрабромбутанов:

$$H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2 + 2Br_2 \longrightarrow \underset{\textit{мезо и D,L}}{BrCH_2CHBrCHBrCH_2Br}$$

Если реакцию проводить в условиях, способствующих присоединению 1 моля брома (какие это условия?), продуктом реакции является 1,4-дибром-2-бутен (*транс* > *цис*), а также ожидаемый 3,4-дибром-1-бутен.

$$H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2 + Br_2 \rightarrow \underset{\text{3,4-дибром-1-бутен}}{BrCH_2{-}CHBr{-}CH{=}CH_2} + \underset{\text{1,4-дибром-2-бутен (транс > цис)}}{BrCH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2Br}$$

При низкой температуре (—80 °С) в основном получается продукт 1,2-присоединения (3,4-дибром-1-бутен). Однако если реакцию проводить при 40 °С, то образуется главным образом продукт 1,4-присоединения (1,4-дибром-2-бутен).

		1,2-аддукт	*1,4-аддукт*
$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + Br_2$	$\xrightarrow{40° C}$	$BrCH_2{-}CHBr{-}CH{=}CH_2$ ~20%	$BrCH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2Br$ ~80%
	$\xrightarrow{-80° C}$	$BrCH_2{-}CHBr{-}CH{=}CH_2$ ~80%	$BrCH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2Br$ ~20%

В полярном растворителе при 40 °С и 1,2- и 1,4-аддукты превращаются в ту же самую смесь, что и при присоединении 1 моля брома при указанной температуре.

$$\underset{\text{(или } BrCH_2CH{=}CHCH_2Br)}{BrCH_2{-}CHBr{-}CH{=}CH_2} \xrightarrow{40° C} \underset{\sim 20\%}{BrCH_2{-}CHBr{-}CH{=}CH_2} + \underset{\sim 80\%}{BrCH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2Br}$$

Напротив, при —80° С и 1,2- и 1,4-аддукты устойчивы:

$$\underset{\text{(или } BrCH_2CH{=}CHCH_2Br)}{BrCH_2CHBrCH{=}CH_2} \xrightarrow{-80° C} \text{нет изменений}$$

Из этих данных следует, что при любой температуре реакция 1,3-бутадиена начинается с образования π-комплекса по одной двойной связи, что в принципе аналогично первой стадии присоединения брома к изолированной двойной связи (разд. 8.6). Однако в этом случае π-комплекс быстрее превращается в стабилизированный резонансом аллил-катион (разд. 2.11) по сравнению с образованием циклического иона бромония, поскольку энергия этого аллил-катиона ниже.

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + Br_2 \rightarrow CH_2\overset{Br_2}{\dagger}CH{-}CH{=}CH_2 \rightarrow BrCH_2{-}\overset{\oplus}{C}H{-}CH{=}CH_2 \leftrightarrow BrCH_2{-}CH{=}CH{-}\overset{\oplus}{C}H_2$$

π-Комплекс не превращается в первичный катион $^{\oplus}CH_2{-}CHBr{-}CH{=}$ $={CH_2}$, который имеет более высокую энергию, чем вторичный (резонансно стабилизированный) карбокатион.

$$H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{Br_2} \begin{cases} \longrightarrow [BrCH_2{-}CH{\cdots}CH{\cdots}CH_2]^{\oplus} \\ \not\longrightarrow {}^{\oplus}CH_2{-}CHBr{-}CH{=}CH_2 \end{cases}$$

При —80 °С бромид-ион $Br^{\ominus}$, вероятно, не может быстро отойти от только что образовавшегося карбокатиона и присоединяется к C_2, образуя 3,4-дибром-1-бутен. Очевидно, что этот продукт образуется наиболее легко, т. е. быстрее другого, и его называют *кинетически контролируемым продуктом реакции.*

$$H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{«Br^{\oplus}»} BrCH_2{-}\overset{\oplus}{C}H{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{Br^{\ominus}} BrCH_2{-}\underset{Br}{\underset{|}{C}H}{-}CH{=}CH_2$$

образование кинетически контролируемого продукта

При 40 °С скорость 1,2-присоединения увеличивается. Однако продукт реакции, аллилгалогенид, может ионизоваться с образованием галогенид-иона и резонансно стабилизированного аллил-катиона. Более того, при 40 °С становится энергетически возможным присоединение бромид-иона к положительно заряженному концевому атому углерода.

$$BrCH_2{-}CHBr{-}CH{=}CH_2 \underset{-Br^{\ominus}}{\xrightarrow{40°\,C}} BrCH_2{-}\overset{\oplus}{C}H{-}CH{=}CH_2 \longleftrightarrow$$

$$\longleftrightarrow BrCH_2{-}CH{=}CH{-}\overset{\oplus}{C}H_2 \xrightarrow{Br^{\ominus}} BrCH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2Br$$

Таким образом, при повышенных температурах ускоряется образование 1,2-аддукта, а также увеличивается скорость его превращения в 1,4-аддукт. Последний также является аллилгалогенидом и ионизуется, образуя аллил-катион. При 40 °С 1,4-аддукт труднее отщепляет бромид-ион, чем 1,2-аддукт, так как энергия 1,4-аддукта ниже, чем энергия 1,2-аддукта (напомним, что неконцевая двойная связь устойчивее, чем концевая). Ввиду большей стабильности 1,4-аддукта его называют *термодинамически контролируемым продуктом реакции.*

$$\underset{\text{1,2-аддукт}}{BrCH_2{-}CHBr{-}CH{=}CH_2} \underset{}{\overset{40°\,C}{\rightleftarrows}} \left[BrCH_2{-}\overset{H}{C}{\cdots}\overset{H}{C}{\cdots}CH_2 \quad Br^{\ominus}\right]^{\oplus} \rightleftarrows \underset{\text{1,4-аддукт}}{BrCH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2Br}$$

Мы можем нарисовать энергетический профиль для реакций 1,2-присоединения и 1,4-присоединения. Он представлен на рис. 13-5. Энергетическая кривая изображает два продукта реакции (1,2- и 1,4-аддукты), находящиеся в равновесии друг с другом. Как видно из этой кривой, промежуточным продуктом является аллил-катион, который находится в равновесии с обоими продуктами реакции. (При желании вы можете считать катион исходным веществом, который дает два продукта реакции.) В действительности энергетический профиль на рис. 13-5 понижается посередине, где аллил-катион образуется первоначально при атаке сопряженного диена катионом брома $Br^{\oplus}$.

Почему мы так много внимания уделяем этой реакции присоединения? Причина в том, что **она иллюстрирует общее явление, называемое «кинетическим контролем против термодинамического контроля»**. Другими словами, мы рассматриваем реакцию, которая может привести к двум продуктам, причем один из них образуется быстрее другого. Продукт, образующийся быстрее, называется **кинетически контролируемым продуктом.** Другой про-

дукт, образующийся медленнее, но *более устойчивый*, называют **термодинамически контролируемым продуктом**. Это одно из объяснений, почему некоторые реакции при разных температурах приводят к различным продуктам.

Можно задать вопрос: почему *некоторое количество* 1,4-аддукта все же образуется и при —80 °С? Чтобы ответить на него, мы должны вспомнить, что при любой данной температуре молекулы вещества имеют различные

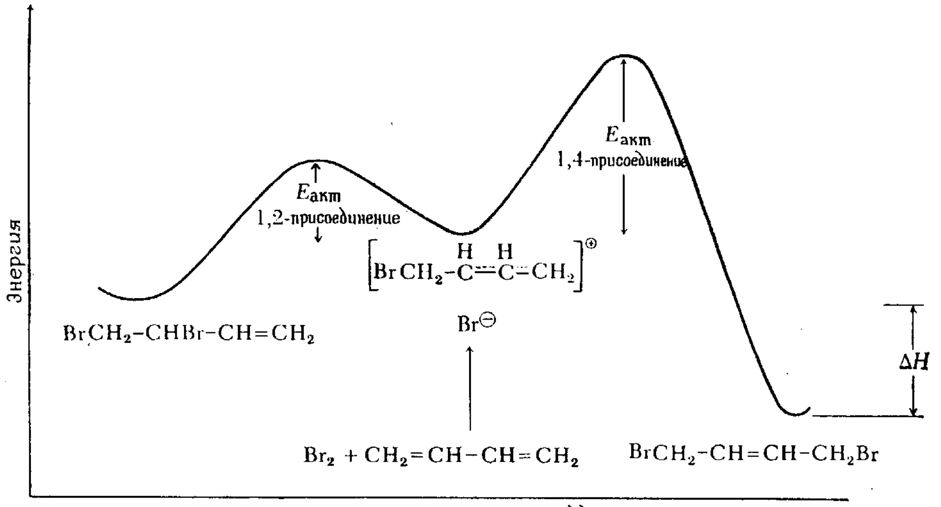


Рис. 13-5. Кинетический контроль против термодинамического контроля при ионном присоединении Br_2 к 1,3-бутадиену.

скорости движения. Если одна из молекул растворителя с большей энергией соударяется с $Br^{\ominus}$, она может продвинуть его к C_4, что и определяет образование продукта 1,4-присоединения даже при —80 °С.

Если все энергетические барьеры преодолеваются с умеренной скоростью, смесь продуктов находится в равновесии и состав смеси определяется разностью энергий. Разность свободных энергий ΔG 1,2- и 1,4-аддуктов определяет константу равновесия между этими двумя веществами.

ЗАМЕЩЕННЫЕ ДИЕНЫ. В термодинамически контролируемых условиях высокосопряженные диены в большей мере подвергаются 1,4-присоединению, чем 1,2-присоединению, например присоединение бромистого водорода к 1,3-бутадиену приводит к большему количеству 1-бром-2-бутена, а не 3-бром-1-бутена.

$$H_2C=CH-CH=CH_2 \xrightarrow[60^\circ C]{HBr} \underset{\text{1-бром-2-бутен}}{CH_3-CH=CH-CH_2Br} > \underset{\text{3-бром-1-бутен}}{CH_3-CHBr-CH=CH_2}$$

Если диен несимметричен, то направление первоначальной электрофильной атаки определяется правилом Марковникова. Другими словами, первоначальная атака должна приводить к наиболее стабильному карбокатиону. Рассмотрим, например, присоединение бромистого водорода к 2-метил-1,3-бутадиену. Начальная атака протона может протекать по C_1, приводя к аллил-катиону (A):

$$\underset{\text{2-метил-1,3-бутадиен}}{CH_2=\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}-CH=CH_2} \xrightarrow{H^{\oplus}} \underbrace{\underset{\text{третичный карбокатион}}{H-CH_2-\overset{CH_3}{\overset{|}{C^{\oplus}}}-CH=CH_2} \longleftrightarrow \underset{\text{первичный карбокатион}}{H-CH_2-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=CH-\overset{\oplus}{C}H_2}}_{A}$$

Присоединение протона по C_4 приводит к аллильному карбокатиону (Б):

$$CH_2{=}\underset{|}{\overset{CH_3}{C}}{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{H^{\oplus}} \underbrace{CH_2{=}\overset{CH_3}{\underset{|}{C}}{-}\overset{\oplus}{C}H{-}CH_2{-}H \longleftrightarrow \overset{\oplus}{C}H_2{-}\overset{CH_3}{\underset{|}{C}}{=}CH{-}CH_2{-}H}_{\text{Б}}$$

Катион **А** стабильнее, чем **Б**, потому что одна из канонических структур является третичным карбокатионом. Поэтому 2-метил-1,3-бутадиен должен протонироваться по C_1 быстрее, чем по C_4.

---

6. Почему протонирование по атомам углерода C_2 и C_3 2-метил-1,3-бутадиена можно расценивать как несущественное?

Конечный результат присоединения *в условиях равновесия* должен заключаться в образовании 1,4-аддукта. Поскольку при этом образуется катион А, его дальнейшая судьба определяется следующими превращениями:

$$\left[CH_3{-}\overset{CH_3}{\underset{\oplus}{C}}{-}CH{=}CH_2 \longleftrightarrow CH_3{-}\overset{CH_3}{\underset{|}{C}}{=}CH{-}\overset{\oplus}{C}H_2\right] \xrightarrow{Nu^{\ominus}} CH_3{-}\overset{CH_3}{\underset{|}{C}}{=}CH{-}CH_2{-}Nu$$

Именно по этой причине присоединение HBr к 2-метил-1,3-бутадиену приводит к 1-бром-3-метил-2-бутену:

$$H_2C{=}\overset{CH_3}{\underset{|}{C}}{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow[60^{\circ}\,C]{HBr} CH_3{-}\overset{CH_3}{\underset{|}{C}}{=}CH{-}CH_2Br$$

---

7. Предложите два механизма образования 3-хлорциклопентена по следующей реакции ионного присоединения. Какая между ними разница?

циклопентадиен + HCl → 3-хлорциклопентен (Cl)

СВОБОДНОРАДИКАЛЬНОЕ БРОМИРОВАНИЕ ДИЕНОВ. Бром присоединяется к 1,3-бутадиену и в условиях свободнорадикального процесса. Продуктами реакции являются 1,4-дибром-2-бутен (основной продукт реакции) и 3,4-дибром-1-бутен (побочный продукт).

$$Br_2 + CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{R\cdot} \underset{\text{1,4-дибром-2-бутен}}{BrCH_2CH{=}CH{-}CH_2Br} + \underset{\text{3,4-дибром-1-бутен}}{BrCH_2{-}CHBr{-}CH{=}CH_2}$$

Реакция протекает как свободнорадикальный процесс. Начальная стадия заключается в распаде молекулы брома. На второй стадии бром присоединяется к двойной связи с образованием резонансно стабилизированного аллил-радикала. (Это доказывается присоединением брома к *концевым* атомам углерода диена). Аллильный радикал затем отщепляет атом брома от молекулы Br_2 с образованием 3,4-дибром-1-бутена или 1,4-дибром-2-бутена. Как и в случае ионного присоединения, доминирует 1,4-присоединение.

Эта последовательность реакций приведена ниже:

1) $Br_2 \xrightarrow{\text{нагревание}} 2Br\cdot$

2) $H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2 + Br\cdot \longrightarrow$

$$\underbrace{Br{-}CH_2{-}\dot{C}H{-}CH{=}CH_2 \longleftrightarrow Br{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}\dot{C}H_2}_{[Br{-}CH_2{-}CH \doteq CH \doteq CH_2]\cdot}$$

3) $[Br{-}CH_2{-}CH \doteq CH \doteq CH_2]\cdot + Br_2 \longrightarrow$

$$\overbrace{Br{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}Br > Br{-}CH_2{-}CHBr{-}CH{=}CH_2} + Br\cdot$$

4) $2Br\cdot \rightarrow Br_2$

В отличие от ионного присоединения при свободнорадикальном процессе невозможно быстрое равновесие (для превращения Br_2 в свободные радикалы требуется 46 ккал/моль, а для гомолитического расщепления связи C—Br нужно затратить ~67 ккал/моль). Предпочтительность 1,4-присоединения обусловлена тем, что аллильный радикал должен просуществовать продолжительный период времени, прежде чем он столкнется с молекулой брома, и кинетический фактор, столь существенный при ионном присоединении, в данном случае не играет никакой роли.

13.5. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СОПРЯЖЕННЫХ ДИЕНОВ

Основное различие между полимеризацией диенов и полимеризацией алкенов заключается в том, что в первом случае образуется продукт с большим числом изолированных двойных связей, а во втором — алкан. Подобно реакциям присоединения, и ионная и свободнорадикальная полимеризации диенов предпочтительно идут по 1,4-положениям, как показано ниже:

Общая схема реакции:

$$n\ {>}C{=}C{<} \xrightarrow{R\cdot} \left({-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\right)_n$$ **линейный полимер алкена**

Механизм:

$$R\cdot + {>}C{=}C{<} \longrightarrow R{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}\cdot$$

$$R{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}\cdot + {>}C{=}C{<} \longrightarrow R{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}\cdot \quad \text{и т.д.}$$

Общая схема реакции:

$$n\ {>}C{=}\overset{|}{C}{-}\overset{|}{C}{=}C{<} \xrightarrow{R\cdot} \left({-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\overset{|}{C}{=}\overset{|}{C}{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\right)_n$$ **1,4-присоединение; линейный полимер диена**

Механизм:

$$R\cdot + {>}C{=}\overset{|}{C}{-}\overset{|}{C}{=}C{<} \longrightarrow R{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\overset{|}{C}{=}\overset{|}{C}{-}C\cdot{<}$$

$$R{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\overset{|}{C}{=}\overset{|}{C}{-}C\cdot{<} + {>}C{=}\overset{|}{C}{-}\overset{|}{C}{=}C{<} \longrightarrow R{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\overset{|}{C}{=}\overset{|}{C}{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\overset{|}{C}{=}\overset{|}{C}{-}C\cdot{<} \quad \text{и т.д.}$$

Полимеризация замещенных диенов заключается в присоединении диенов по типу **«голова к хвосту»**. Это обусловлено относительной стабильностью промежуточных интермедиатов (разд. 3.7 и 8.7).

$$R\cdot + H_2C{=}\underset{\displaystyle 2\text{-метил-1,3-бутадиен (изопрен)}}{\overset{\displaystyle CH_3}{C}}{-}CH{=}CH_2 \longrightarrow R/CH_2{-}\overset{CH_3}{C}{=}CH{-}CH_2/CH_2{-}\overset{CH_3}{C}{=}CH{-}CH_2/CH_2{-}\overset{CH_3}{C}{=}CH{-}CH_2/$$

полимер по типу „голова к хвосту"

При полимеризации изопрена и других несимметрично построенных сопряженных диенов следует учитывать возможность *цис*—*транс*-изомерии относительно двойных связей в продуктах реакции. Показано, что в продуктах 1,4-присоединения преобладает *транс*-изомер (т. е. изомер, в котором звенья полимерной цепи находятся в *транс*-положении друг к другу).

Гуттаперча, известная большинству читателей как жесткий «каучук» для изготовления мячей для гольфа, является натуральным полимером изопрена исключительно *транс*-структуры.

$$\begin{matrix} -CH_2 & & & & H & CH_3 & & & & CH_2-CH_2 & & & & H \\ & \diagdown & & \diagup & & & \diagdown & & \diagup & & \diagdown & & \diagup & \\ & & C=C & & & & & C=C & & & & C=C & & \\ & \diagup & & \diagdown & & & \diagup & & \diagdown & & \diagup & & \diagdown & \\ CH_3 & & & & CH_2-CH_2 & & & & H & CH_3 & & & & CH_2- \end{matrix}$$

транс-полиизопрен (гуттаперча)

Латекс, выделяющийся при надрезе коры некоторых деревьев, произрастающих в южном полушарии, представляет собой водную суспензию полимера изопрена с *цис*-структурой (натуральный каучук). Натуральный каучук выделяется в виде густой резиноподобной массы умеренной эластичности.

$$\begin{matrix} H_3C & & & & H & CH_3 & & & & H & H_3C & & & & H \\ & \diagdown & & \diagup & & & \diagdown & & \diagup & & & \diagdown & & \diagup & \\ & & C=C & & & & & C=C & & & & & C=C & & \\ & \diagup & & \diagdown & & & \diagup & & \diagdown & & & \diagup & & \diagdown & \\ -CH_2 & & & & CH_2-CH_2 & & & & CH_2-CH_2 & & & & & CH_2- & \end{matrix}$$

цис-полиизопрен (натуральный каучук)

---

8. Натуральный каучук легко расщепляется озоном (окислительная обработка) с образованием левулиновой кислоты $C_5H_8O_3$. а) Определите строение левулиновой кислоты. б) Какой продукт образуется при восстановлении левулиновой кислоты боргидридом натрия? в) Какое количество метана выделится при взаимодействии левулиновой кислоты с метилмагний хлоридом?

В 1839 г. Чарльз Гудьир обнаружил, что липкий натуральный каучук при нагревании с серой (около 8%) превращается в нелипкий и эластичный продукт. *Эластомер* получил название *вулканизованного каучука*, а процесс — вулканизации. Большее содержание серы в процессе вулканизации ведет к жестким полимерам, известным как *твердые каучуки*. При вулканизации различные полимерные цепи связываются воедино. В таком случае их уже называют «поперечно сшитыми». Сера, реагируя по аллильному водороду и двойной связи, образует мостики, связывающие между собой полимерные цепи. Фрагмент вулканизованного каучука показан ниже:

$$\begin{matrix} -CH_2-\overset{CH_3}{C}=CH-CH\sim\sim\sim CH_2-\overset{CH_3}{CH}-CH-CH_2- \\ \qquad\qquad\quad | \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad (S)_n \qquad\qquad\qquad\quad (S)_n \\ \qquad\qquad\quad | \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ -CH_2-\underset{CH_3}{C}=CH-CH\sim\sim\sim CH_2-\underset{CH_3}{CH}-CH-CH_2- \end{matrix}$$

фрагмент вулканизованного каучука

До 1955 г. деревья были лучшими «химиками-синтетиками» в производстве *цис*-изопрена, чем человек. Исследовательская работа, главным образом в области свободнорадикальной полимеризации, привела к получению полимеров различного стереохимического строения, однако малопригодных в качестве заменителей натурального каучука. И все же в 1955 г. *цис*-полиизопрен был получен Гудьиром и Файерстоном стереоспецифической полимеризацией изопрена в присутствии катализатора Натта — Циглера *.

НЕОПРЕН. При димеризации ацетилена в присутствии хлорида меди(I) получается винилацетилен $H_2C=CH—C\equiv CH$. Гидрохлорирование винилацетилена в присутствии того же катализатора приводит к 2-хлор-1,3-бутадиену, *хлоропрену*.

$$2H-C\equiv C-H \xrightarrow{Cu_2Cl_2} H_2C=CH-C\equiv CH$$

винилацетилен

$$H_2C=CH-C\equiv CH + HCl \xrightarrow{Cu_2Cl_2} H_2C=CH-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}=CH_2$$

хлоропрен

Аналогично изопрену хлоропрен при свободнорадикальной полимеризации дает продукт 1,4-присоединения, называемый **неопреном.** Неопрен был первым синтетическим каучуком, полученным в США в 1932 г. группой исследователей фирмы Du Pont под руководством Карозерса. Неопрен можно вулканизовать нагреванием с оксидами металлов (ZnO, MgO), и хотя для изготовления автомобильных покрышек он слишком дорог, но находит широкое применение (благодаря высокой устойчивости к органическим растворителям и к кислороду воздуха) в качестве материала для изготовления мягких водопроводных и лабораторных шлангов и в других случаях, где необходимы устойчивые к маслам каучуки.

$$\begin{matrix} Cl & & CH_2-CH_2 & & H & & Cl & & CH_2- \\ & C=C & & C=C & & & & C=C & \\ -CH_2 & & H & Cl & & CH_2-CH_2 & & & H \end{matrix}$$

неопрен

Другую группу важных каучуков составляют *бутадиеновые каучуки* (*буна*), получаемые полимеризацией бутадиена в присутствии металлического натрия (*бу*тадиен-*на*трий). Буна был создан в Германии в 1920 г., но, к сожалению, оказался хуже натурального каучука. Для изготовления автомобильных покрышек использовался БСК, известный также под названием буна-S. Последний был получен сополимеризацией бутадиена (3 части) и стирола (1 часть) в условиях свободнорадикального процесса. Как и бутадиеновый каучук, бутадиенстирольный каучук впервые был использован в Германии. В отличие от буна его можно вулканизировать, что приводит к получению отличного и экономически выгодного эластомера, заменителя натурального каучука, пригодного для многих целей.

$$\text{/}CH_2-CH=CH-CH_2\text{/}CH_2-CH=CH-CH_2\text{/}CH_2-\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}}\text{/}CH_2-CH=CH-CH_2\text{/}$$

синтетический каучук Буна S

* Впервые проблема промышленного получения искусственного каучука на основе бутадиена была решена в СССР в трудах академика С. В. Лебедева и его школы.— *Прим. ред.*

13.6. РЕАКЦИЯ ДИЛЬСА—АЛЬДЕРА

Многие сопряженные диены могут реагировать с ненасыщенными соединениями просто при нагревании. В результате этих реакций образуются шестичленные кольца, содержащие двойную связь. Общая схема реакций такого типа приведена ниже:

```
      |                    \ /
      C                     C
    //  \                 /   \
 \ C      \       X    \ C      X
   |    +  ||  →       ||      |
   C        Y          C       Y
 /  \\    /          /  \    /
       C                  C
       |                 / \
```

диен   диенофил   аддукт

Соединения, реагирующие по этому типу с диенами, называются ***диенофилами.*** Эта реакция, имеющая препаративное значение для получения шестичленных колец, носит название **реакции Дильса — Альдера.** (Отто Дильс и Курт Альдер опубликовали много работ в этой области *, за что в 1950 г. были удостоены Нобелевской премии.)

В реакции Дильса — Альдера происходит «исчезновение» двух π-связей и одновременно возникают две σ-связи. Поскольку σ-связи более стабильны, чем π-связи, реакция Дильса — Альдера, как правило, экзотермична. Примером может служить образование циклогексена из 1,3-бутадиена и этилена.

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + CH_2{=}CH_2 \underset{}{\overset{600^\circ C}{\rightleftarrows}} \text{циклогексен } (HC{=}CH,\ 4\ CH_2) \qquad \Delta H = -30 \text{ ккал/моль}$$

То, что реакция Дильса — Альдера, как правило, экзотермична, не означает, что процесс *обязательно* протекает спонтанно. В конце концов спонтанность зависит от энергии активации процесса, в то время как экзотермичность определяется разностью энергий исходных и конечных продуктов. Это видно из вышеприведенного уравнения реакции 1,3-бутадиена и этилена, которая только при высокой температуре приводит к образованию циклогексена.

Взаимодействие 1,3-бутадиена с этиленом также иллюстрирует другое важное положение: *многие реакции Дильса — Альдера обратимы при высоких температурах.*

МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ДИЛЬСА — АЛЬДЕРА. Несмотря на такой заголовок, подробное обсуждение механизма реакции Дильса — Альдера придется отложить до следующей главы. Причина этого проста. Реакция Дильса — Альдера непохожа на те реакции, которые мы до сих пор обсуждали. В процессе ее не образуются ни карбокатионы, ни карбанионы, ни радикалы. Поскольку существуют другие реакции с аналогичными характеристиками, целесообразно рассматривать их вместе как разновидности одного из новых для нас механизмов реакций.

Но мы приведем пока *упрощенную* схему этого механизма. Эта схема позволит предсказать направление реакции Дильса — Альдера. Представим

* Например, Ber., **62**, 2081, 2087 (1929).

себе диен и диенофил, взаимодействующие друг с другом так, чтобы оба конца диена столкнулись с диенофилом. Если энергия активации достаточно велика (например, реакция идет при нагревании), происходит электронная перестройка, как при взаимодействии 1,3-бутадиена с этиленом (*m* — образующиеся связи, *b* — разрывающиеся связи):

активированный комплекс

Это согласованный процесс, перемещение всех электронов происходит одновременно. *В активированном комплексе завязываются три связи.* Две из них — σ-связи, соединяющие диен и диенофил, третья — π-связь. Она возникнет в конечном продукте там, где в исходном диене была простая связь. *Три связи в активированном комплексе разрываются.* Все три связи являются π-связями.

Поскольку это одностадийный (согласованный) процесс, диенофил должен взаимодействовать с обоими концами диена одновременно. Для этого необходимо, чтобы диен был в *s*-цисоидной конформации.

2,8 Å

s-цисоидная конформация; необходимое условие в реакции Дильса—Альдера

В случае *s*-трансоидной конформации диена диенофил не может одновременно столкнуться с обоими концами диена.

3,8 Å

s-трансоидная конформация

Это объясняет, почему диены, представленные ниже, не применяются в качестве диеновых компонентов в реакции Дильса — Альдера.

CH_2

СТЕРЕОХИМИЯ. Реакция Дильса — Альдера высокостереоспецифична. Другими словами, конфигурации диена и диенофила сохраняются при образовании аддукта. Это наглядно видно на примере *цис-* и *транс-*дизамещенных алкенов, используемых в качестве диенофилов. Если диенофилом был *транс-*дизамещенный алкен, *транс-*конфигурация заместителей сохраняется и в конечном продукте.

Общая схема реакции:

транс-алкен *транс*-аддукт

Пример:

диметилфумарат

Аналогично, если диенофилом служит *цис*-дизамещенный алкен, эти заместители в конечном продукте также будут в *цис*-положении друг к другу.

Общая схема реакции:

цис-алкен *цис*-аддукт

Пример:

диметилмалеат

Реакция Дильса — Альдера приводит к образованию ***бициклической системы****, если диеном является часть циклической системы.* Примером может служить реакция 1,3-циклопентадиена с метиловым эфиром акриловой кислоты:

1,3-циклопентадиен метилакрилат

А какова будет относительная конфигурация метиленового мостика и заместителя ($-CO_2CH_3$) *в образовавшемся соединении?* Будут ли они в *цис*- или *транс*-положении относительно друг друга? То есть будут ли заместители в конечном продукте в *эндо*- или *экзо*-положении? В самом деле, взаимо-

действие 1,3-циклопентадиена с металакрилатом приводит к образованию в 3 раза большего количества *эндо*-продукта, чем *экзо*-продукта.

76% (эндо)   24% (экзо)

В общем реакция Дильса — Альдера, как правило, дает преимущественно *эндо*-, а не *экзо*-продукт.

---

9. Ниже представлены пары соединений, которые могут образовывать аддукты Дильса — Альдера. а) Укажите диенофилы, определите диены и напишите структуры соответствующих аддуктов.

а) $H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2 + CH_2{=}CHCl$

б) + $CH_2{=}C(CH_3){-}CH{=}CH_2$

в) + $CH_2{=}CHCCl_3$

г) +

д) $(CH_3)_2C{=}C(CH_3)_2$ +

е) + $CH_2{=}CH{-}CHO$

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ. Реакция Дильса — Альдера находит широкое применение для синтеза сложных соединений. В нижеприведенных примерах диен, диенофил и замыкающееся в результате реакции кольцо выделены жирным шрифтом.

малеиновый ангидрид

C_6H_6, кипячение

1,3-циклопентадиен   акрилонитрил

диоксан, кипячение

антрацен   тетрацианэтилен

бензол, 25°C

Как правило, наиболее реакционноспособными диенофилами являются алкены, у которых двойная связь сопряжена с электроноакцепторными группами. К числу наиболее известных диенофилов относятся следующие:

тетрацианэтилен $(NC)_2C{=}C(CN)_2$

кротоновый альдегид $CH_3CH{=}CHCHO$

малеиновый ангидрид

1-нитропропен $CH_3CH{=}CHNO_2$

акрилонитрил $CH_2{=}CHCN$

этиловый эфир акриловой кислоты $CH_2{=}CHCO_2C_2H_5$

бензохинон

Ниже приведены примеры использования двух из этих диенофилов — тетрацианэтилена и бензохинона — в реакции Дильса — Альдера:

тетрацианэтилен

бензохинон

аддукт, образующийся на первой стадии

Как видно из двух последних уравнений, в случае бензохинона в реакции Дильса — Альдера могут участвовать обе двойные связи, поскольку они сопряжены с карбонильными группами.

В то время как активные диенофилы имеют электроноакцепторные группы, сопряженные с двойной связью, у наиболее активных диенов при двойной связи содержатся электронодонорные группы.

Хотя в большинстве описываемых реакций электронная плотность на диенах повышена по сравнению с диенофилами, *комплементарная электронная природа обоих реагентов представляет главное условие протекания реакции циклоприсоединения.* В ряде случаев реакция Дильса — Альдера проходит между диенофилами, обогащенными электронами, и диенами, обедненными электронами. Примером может служить получение инсектицида альдрина, в котором в роли электронодефицитного диена выступает гексахлорциклопентадиен:

гексахлорциклопентадиен + бицикло [2,2,1] гептадиен ⟶ альдрин (инсектицид, канцерогенное действие)

Помимо алкенов активным диенофилом может быть и алкин. При этом в аддукте возникает двойная связь.

$CH_3O_2C{-}C{\equiv}C{-}CO_2CH_3$ + циклопентадиен $\xrightarrow{50°C}$ аддукт с двумя группами CO_2CH_3

Диенофилом может служить и двойная связь замещенного аллена. Сам аллен ($CH_2{=}C{=}CH_2$) реагирует только с электронодефицитными диенами, такими, как гексахлорциклопентадиен.

гексахлорциклопентадиен + $CH_2{=}C{=}CH_2$ ⟶ аддукт с группами $C{=}CH_2$ и CH_2

циклопентадиен + $CH_2{=}C{=}CHCO_2H$ ⟶ аддукт с группами $CHCO_2H$ и $C{=}CH_2$

---

10. Можно ожидать, что каждая из следующих пар соединений образует аддукт Дильса — Альдера. Нарисуйте структуры возможных продуктов реакции.

а) гексахлорциклопентадиен + $CH_2{=}CHCH_3$

б) (гексахлорциклопентадиен, C_5Cl_6) + $CH_2{=}C(CH_3)_2$

в) $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + CCl_2{=}C{=}CCl_2$

г) (1,2-диметиленциклогексан) + $CH_3O_2C{-}C{\equiv}C{-}CO_2CH_3$

Хотя чаще всего с диенами в реакции Дильса — Альдера реагируют алкены и алкины, в реакции можно использовать и другие типы π-электронных пар. Наиболее важное применение такие реакции находят для построения гетероциклических систем. Ниже приведено несколько примеров:

$$\text{2,3-диметилбутадиен} + Cl_3C{-}CH{=}O \xrightarrow{150^\circ C} \text{2-трихлорметил-4,5-диметил-3,6-дигидро-2H-пиран}$$

$$\text{бутадиен} + O{=}N{-}C_6H_5 \xrightarrow{0^\circ C} \text{N-фенил-3,6-дигидро-1,2-оксазин}$$

$$\text{2,3-диметилбутадиен} + C_2H_5O_2C{-}N{=}N{-}CO_2C_2H_5 \xrightarrow{25^\circ C} \text{1,2-бис(этоксикарбонил)-4,5-диметил-1,2,3,6-тетрагидропиридазин}$$

Дополнительно можно привести реакцию Дильса — Альдера, в которой диен, а не алкен содержит потенциальный гетероатом. Такова, например, реакция, где *единственным* исходным соединением является пропеналь.

$$\underset{\text{пропеналь}}{CH_2{=}CH{-}CH{=}O} + \underset{\text{пропеналь}}{CH_2{=}CH{-}CHO} \xrightarrow{80^\circ C} \text{2-формил-3,4-дигидро-2H-пиран}$$

В этой реакции пропеналь, с одной стороны, выступает как типичный алкен. С другой стороны, π-электроны связи C=O и π-электроны связи C=C образуют нормальную диеновую систему из четырех электронов.

---

11. Напишите продукт (продукты) следующих реакций Дильса — Альдера:

а) (фуран) $+ C_2H_5O{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}C{\equiv}C{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}OC_2H_5$

б) (фуран) $+ C_2H_5O\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}N{=}N{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}OC_2H_5$

в) $CH_2{=}CH{-}CHO + \underset{H}{}\!\!\;CH_3{-}CH{=}CH{-}N(CH_3)_2$ (H(CH₃)C=C(H)N(CH₃)₂)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИСХОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ. Итак, мы видели, сколь важно ответить на вопрос: «Как получить данное соединение в одну стадию?» А теперь мы покажем, как по аддукту реакции Дильса — Альдера можно определить исходные соединения. Это несложно. Во-первых, определим шестичленное кольцо, содержащее двойную связь. Это то кольцо, которое образовалось в результате реакции.

жирным шрифтом выделено кольцо, полученное в результате реакции Дильса—Альдера

Во-вторых, запомним, что двойная связь в этом кольце образовалась из простой связи между двойными связями в диене. Поэтому двойную связь превратим в простую связь и по обеим сторонам от нее образуем две двойные связи.

становится *частичный* обратный синтез

Структура, которую мы только что получили, не существует в действительности. Это лишь прием на пути сведения аддукта к исходным веществам. А теперь мы просто можем получить исходные соединения а) путем разрыва простых связей, идущих после нарисованных нами двойных связей, и б) поместив двойную связь между двумя простыми связями, которые мы только что разорвали.

разрыв простых связей; Образование двойной связи в продукте реакции

Можно и по-другому провести этот анализ. В нашем упрощенном механизме реакции Дильса — Альдера мы изобразили активированный комплекс, в котором определенные связи образовывались (m) или разрывались (b), как это показано ниже:

активированный комплекс

При обратном процессе мы нарисуем образующиеся и разрывающиеся связи так, как это требуется для превращения конечного продукта в исходные соединения. Чтобы получить такой обратный активированный комплекс,

все, что мы должны сделать,—это поменять обозначения у связей: «разрывающиеся» связи сделать «образующимися» и наоборот, как показано ниже.

H_2C, HC, CH_2, HC, CH_2, H_2C становится H_2C, HC, CH_2, HC, CH_2, H_2C

активированный комплекс для образования аддукта

активированный комплекс для разложения аддукта на исходные соединения

И наконец, для того, чтобы получить исходные вещества, мы должны во втором активированном комплексе разорвать одни связи и завязать другие связи.

$$\text{активированный комплекс} \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + CH_2{=}CH_2$$

---

12. Укажите диены и диенофилы, при взаимодействии которых образуются следующие аддукты Дильса — Альдера:

а) б) в) г) д)

Можно взглянуть на реакцию Дильса—Альдера с другой точки зрения. Поскольку мы отметили образование ненасыщенного шестичленного кольца, возможно превращение его в насыщенный цикл. Проще всего это сделать путем каталитического гидрирования. Так, исходя из ациклических соединений, в две стадии можно получить циклогексан:

$$\text{бутадиен} + \text{этилен} \xrightarrow{\text{нагревание}} \text{циклогексен} \xrightarrow[Pt]{H_2} \text{циклогексан}$$

Безусловно, циклогексен, полученный по реакции Дильса — Альдера, будет вести себя как обычный алкен. Некоторые его химические превращения показаны ниже. Таким образом, реакция Дильса — Альдера является важным методом синтеза самых различных соединений.

Br, Br, + , Br_2, CCl_4, NБС, R·, HCl, Cl, a) O_3, б) Zn, $H^{\oplus}$, $MnO_4^{\ominus}$, $OH^{\ominus}$, 25°C, HO, HO

$$H-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-(CH_2)_4-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-H$$

---

13. Исходя из ациклических органических соединений и используя любые неорганические реагенты, предложите синтез следующих соединений (помните, что возможно несколько правильных решений):

а) D

б) CH_3

в) CH_3, Cl

г) H, $-CH_3$, $-H$, Br

д) O, CH_3

е) O

ж) OCH_3

13.7. ТЕРПЕНЫ

И роза сама источает аромат,
которого нет на Земле

Китс

Уже свыше четырех веков парфюмеры изучают душистые компоненты цветов (обычно некоторые эфирные масла), стараясь их выделить и сделать источником доходов. Химики и даже алхимики всегда интересовались веществами, обусловливающими запах различных частей растений. (Заинтересованность в прибылях, надо полагать, в этих поисках играла не последнюю роль.)

К 1920 г. стало ясно, что большинство приятных запахов присуще группе соединений, называемых **терпенами** *. Для терпенов характерно число атомов углерода, кратное 5, т. е. 5, 10, 15 и т. д. Хотя большая часть терпенов —ненасыщенные углеводороды, к этой группе соединений относятся также соответствующие спирты, кетоны, карбоновые кислоты и даже пероксиды.

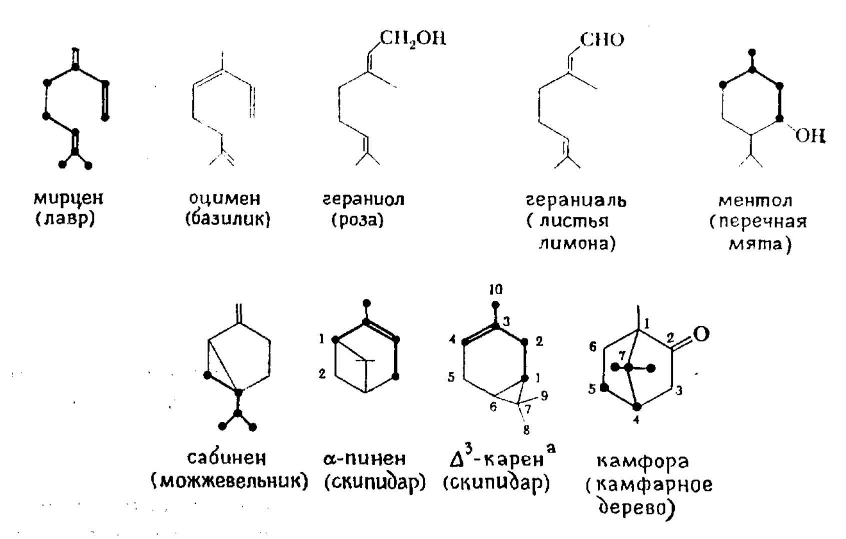
В 1920 г. Ружичка приступил к классическим экспериментам, в результате которых было сформулировано «*изопреновое правило*». Это правило, суммировавшее все предшествующие исследования по установлению строения терпенов, гласит, что *терпены образуются в результате полимеризации изопрена по типу «голова к хвосту»*. Ниже мы увидим, что изопрен сам по себе не является строительным материалом терпенов в растениях. Тем не менее можно рассматривать терпены как полимеры изопрена. Типы известных терпенов приведены в табл. 13-3. Позднее мы объясним, почему в этом перечне нет терпенов с числом углеродных атомов 25 и 35.

Таблица 13-3

Классификация терпенов

Тип	Число изопреновых звеньев	Число атомов углерода
Монотерпен	2	10
Сесквитерпен	3	15
Дитерпен	4	20
Тритерпен	6	30
Тетратерпен	8	40

МОНОТЕРПЕНЫ. Разнообразие терпеновых структур станет понятным, если мы рассмотрим пути, с помощью которых природа делает неразличимыми даже те два изопреновых звена, которые находятся в молекуле монотерпена. Например, может произойти перестановка двойной связи и σ-связи, замыкающей кольцо. Изопреновые звенья некоторых монотерпенов, показанных ниже, выделены жирным шрифтом. Там, где эти звенья не выделены, вы можете попытаться найти их сами.



[a] Греческая буква Δ применяется для обозначения двойной связи; цифра относится к атому углерода с наименьшим номером, участвующим в образовании двойной связи. Эта устаревшая номенклатура иногда встречается и в настоящее время.

* Применяются также названия *терпеноиды*, или *изопреноиды*.

Указанные растительные источники не являются единственными. Терпены встречаются в нескольких растениях, а гераниол, к примеру, практически в каждом растении. В связи с проблемой отравления воздуха углеводородами выхлопных газов важно знать, что *деревья также выделяют терпены* (или другие углеводороды) *через листья.*

СЕСКВИТЕРПЕНЫ. Сесквитерпены бывают ациклические, моноциклические, бициклические и трициклические.

Фарнезол, душистый компонент ландыша, представляет собой ациклический терпеновый спирт. Одно из его простых производных — фарнезилпирофосфат — является промежуточным продуктом в биосинтезе стероидов и более сложных терпенов.

Фарнезол привлекает самцов некоторых насекомых (т. е. служит аттрактантом) и потому играет немаловажную роль в процессе опыления растений. Духи на основе фарнезола привлекательны, также для мужских особей *Homo sapiens*.

CH_2OH

фарнезол

$CH_2—O—P(=O)(O^{\ominus})—O—P(=O)(O^{\ominus})—O^{\ominus}$

фарнезилпирофосфат

сантонин

Сантонин, трициклический сесквитерпен, имеет более сложную структуру. С первого взгляда его даже нельзя отнести к терпенам. Он содержится в растениях рода Artemisia и с давних времен является важной составной частью растительных лекарственных средств. В настоящее время сантонин используется исключительно в качестве антигельминтного средства против *Ascaris lumbricoides* *. Его выделяют путем экстракции нераспустившихся цветков растений.

ДИТЕРПЕНЫ. Среди продуктов щелочного гидролиза хлорофилла (разд. 6.8) имеется спирт под названием *фитол* $C_{20}H_{39}OH$. Открытый в 1909 г. Вильштеттером фитол в настоящее время применяется в качестве предшественника в промышленном синтезе витаминов E и K_1.

OH жирным шрифтом выделены изопреновые звенья

фитол

* Нематоды. К нематодам относятся аскариды и острицы.

Витамин Е стал предметом дискуссии, поскольку было найдено, что он способствует размножению крыс. Предполагается, что витамин Е каким-то образом может влиять на процесс старения. Значение витамина Е для организма человека пока не выяснено до конца.

витамин Е (α-токоферол)

Имеется несколько витаминов К* ($К_1$, $К_2$, $К_5$ и $К_7$). Все они имеют сходные структуры и биологическое действие, выполняя важную роль в процессах свертывания крови.

витамин $К_1$

14. Сколько стереоизомеров возможно а) для витамина Е, б) для витамина $К_1$?

Вещество, выделяемое из смолы хвойных деревьев, носит название «живицы» и используется для смоления деревянных частей судов и пропитки канатов. Перегонкой с паром из живицы отделяют летучее масло — *скипидар* и нелетучую смолу — *канифоль*. Последняя применяется при приготовлении лаков и клеев для бумаги, а также является богатейшим природным источником органических кислот. Среди них наиболее примечательна абиетиновая кислота. Она является основным растительным терпеном и легко может быть получена изомеризацией левопимаровой кислоты. Эта интересная реакция демонстрирует один из путей превращения одного сопряженного диена в другой.

левопимаровая кислота → абиетиновая кислота

ТРИТЕРПЕНЫ. Сквален $C_{30}H_{50}$ — наиболее важный тритерпен. Он содержится в дрожжах, пшеничных зародышах, оливковом масле и составляет 40% (по массе) жира из печени акулы. Несмотря на ограниченную коммерческую значимость, сквален является основным тритерпеном и биологическим предшественником стероидов.

* К — от немецкого Koagulationsvitamin.

сквален

ТЕТРАТЕРПЕНЫ. Тетратерпены широко распространены в природе. Благодаря большому числу сопряженных двойных связей они часто входят в состав растительных пигментов. Обычно ликопин выделяют из томатной пасты с помощью хроматографии на колонке. β-Каротин, изомер ликопина, содержится в моркови.

ликопин

β-каротин

β-Каротин превращается in vivo в две молекулы витамина А, называемого *ретинолом.* Превращение ретинола in vivo в 11-*цис*-ретиналь имеет огромное значение в зрительном процессе. О значении витамина А можно судить по тому, что отсутствие его в рационе подопытных животных приводит к их гибели; его роль в поддержании здоровья человека не ограничивается зрительными процессами.

β-Каротин $\xrightarrow{\text{фермент}}$ 2 [CHO]

полностью *транс*-ретиналь (альдегид витамина А)

[H] ⇅ [O]

CH_2OH

H, O

11-*цис*-ретиналь

ретинол (витамин А)

Ликопинемия — не опасное заболевание, вызываемое употреблением в пищу больших количеств томатов: любители помидоров покрываются ярко-красными пятнами. Не исключено, что и любители моркови тоже могут пожелтеть по той же причине. Эта *каротинемия* также не опасна, оба процесса обратимы.

БИОГЕНЕЗ ТЕРПЕНОВ И СТЕРОИДОВ. Уксусная кислота CH_3COOH является исходным веществом * в биологическом синтезе терпенов, а следо-

* Многие органические и неорганические оксикислоты в живых системах ионизуются (на протон и анион). Следовательно, при рассмотрении этих кислот применительно к живым системам можно с одинаковым успехом говорить как о самой кислоте, так и об ее анионе. Например, при описании биосинтеза терпенов одинаково справедливо как употребление слова ацетат ($CH_3CO_2^-$), так и названия уксусная кислота (CH_3CO_2—H).

вательно, и стероидов. Этот процесс при участии кофермента А (КоА) приводит к мевалоновой кислоте. (О коферменте А речь пойдет ниже в этой главе.) Далее под действием ферментов мевалоновая кислота превращается в изопентилпирофосфат (ИППФ). ИППФ ферментативно находится в равновесии с изомерным 3,3-диметилаллилпирофосфатом (ДМАПФ).

$$3CH_3COOH \xrightarrow{\text{КоА}} HOOC-CH_2-C(CH_3)(OH)-CH_2-CH_2OH$$

уксусная кислота

мевалоновая кислота

↓ фермент

$$(H_3C)_2C{=}CH-CH_2-O-P(O^{\ominus})(=O)-O-P(O^{\ominus})(=O)-O^{\ominus} \underset{\text{фермент}}{\overset{\text{фермент}}{\rightleftarrows}} H_2C{=}C(CH_3)-CH_2-CH_2-O-P(O^{\ominus})(=O)-O-P(O^{\ominus})(=O)-O^{\ominus}$$

3,3-диметилаллилпирофосфат (ДМАПФ)

изопентилпирофосфат (ИППФ)

ДМАПФ ионизуется с образованием резонансно стабилизированного аллильного катиона и относительно устойчивого пирофосфат-аниона $P_2O_7^{4-}$. (Пирофосфат — хорошая уходящая группа.) Этот катион может атаковать π-систему ИППФ, образуя пирофосфорный эфир монотерпена гераниола — геранилпирофосфат (ГПФ). Последний или гидролизуется по механизму S_N1 до гераниола или превращается путем алкилирования в сесквитерпеновое производное — фарнезилпирофосфат (ФаПФ). Дальнейшее алкилирование сесквитерпена по аналогичному механизму приводит к C_{20}-пирофосфату.

$$(H_3C)_2C{=}CH-CH_2-O-P_2O_6^{\ominus} \xrightarrow{-P_2O_7^{\ominus}} (H_3C)_2C{=}CH-\overset{\oplus}{C}H_2$$

ДМАПФ

$$(H_3C)_2C{=}CH-\overset{\oplus}{C}H_2 + H_2C{=}C(CH_3)-CH_2-CH_2-O-P_2O_6^{\ominus} \xrightarrow{-H^{\oplus}} (H_3C)_2C{=}CH-CH_2-CH_2-C(CH_3){=}CH-CH_2OP_2O_6^{\ominus}$$

ИППФ

геранилпирофосфат

Три- и тетратерпены образуются не в результате дальнейшего алкилирования, а за счет «димеризации» сескви- и дитерпенов (рис. 13-6). Это в какой-то степени объясняет, почему отсутствуют терпеноиды C_{25} и C_{35} (табл. 13-3).

Как видно из рис. 13-7 и следует из приведенного выше обсуждения, терпены являются биологическими предшественниками стероидов. И посколь-

геранилпирофосфат + ИППФ → фарнезилпирофосфат

$O—P_2O_6^{(-3)}$

Терпен	Промежуточное соединение	Стероид
сесквитерпены ←	сесквитерпенпирофосфат →	сквален ↓
	↓ ИППФ	ланостерин ↓
дитерпены ←	дитерпенпирофосфат	холестерин
тетратерпены ←	↓ димеризация	

Рис. 13-6. Биологический путь синтеза стероидов и тетратерпенов.

сквален → [O] 1 → эпоксид сквалена

$H^{\oplus}$ ↓ 2 (протон атакует O)

← $-H^{\oplus}$ 3

HO

$H^{\oplus}$ ↓ 4

а, б, в

перегруппировка 5 →

CH_3, CH_3, H, CH_3, HO

$-H^{\oplus}$ ↓ 6

ланостерин

Рис. 13-7. **Биосинтез** ланостерина из сквалена.

Стадия 1: ферментативное эпоксидирование двойной связи $C_2—C_3$. *Стадия 2*: протонирование неподеленной пары эпоксидного кислорода с последующей атакой со стороны ближайшей связи. При этом происходит миграция ряда протонов, положительно заряженным концом становится третичный атом углерода. *Стадия 3*: отщепление протона, находящегося по соседству с положительным зарядом (реакция E1), приводит к образованию двойной связи. *Стадия 4*: протонирование вновь образованной двойной связи. *Стадия 5*: три последовательные, по-видимому, синхронные миграции: а) водорода со своей электронной парой: б) метильной группы со своей электронной парой; в) еще одной метильной группы со своей электронной парой. Результатом внутренней конверсии по третичному атому углерода является образование стероидного кольца. *Стадия 6*: отщепление протона приводит к ланостерину.

ку терпены сами по себе синтезируются из ацетат-иона, нетрудно понять, что биосинтез стероидных молекул можно свести к простому ацетат-иону.

Мы уже показывали, как ацетат-ион можно использовать для построения фарнезилпирофосфата. Превращение фарнезилпирофосфата в сквален сложно, для этого необходимо участие восстанавливающего агента (НАДН*).

2 $OP_2O_6^{\ominus}$

фарнезилпирофосфат

несколько стадий, включая реакцию с НАДН

сквален

Последние стадии синтеза стероидов, показанные на рис. 13-7, объясняют нам, как эпоксид сквалена (полученный из сквалена) превращается в стероид *ланостерин* (содержащийся в ланолине); это превращение происходит в результате серии перегруппировок карбокатиона. Ланостерин далее деметилируется биологическим путем, и образуется *холестерин*.

13.8. ФЕРОМОНЫ

Общение между людьми основано на зрительных и слуховых контактах. Однако для некоторых других млекопитающих и особенно для низших организмов основным способом общения является выделение химических веществ. Большинство животных выделяют в окружающую среду соединения, которые определенным образом влияют на поведение других животных того же вида. Эти соединения называли раньше *эктогормонами*, а сейчас — **феромонами**. Различают два типа феромонов — *пусковые* (*релизеры*) и *возбуждающие* (*праймеры*). Первые вызывают быстрые обратимые изменения в поведении животных, а вторые — длительные физиологические изменения у реципиента.

Феромоны — не очень сложные молекулы, их молекулярная масса порядка 300. Особые свойства наиболее изученных феромонов непосредственно не связаны с большинством содержащихся в них функциональных групп. К числу таких функций относятся альдегидная (CHO), сложноэфирная (COOR), оксигруппа и двойная связь. Простейшим представителем феромонов является гераниол. Как было уже сказано, этот монотерпен содержится в розах, к тому же гераниол является *привлекающим* феромоном рабочей пчелы. Пчела, отыскав источник пищи, выделяет гераниол, привлекающий других рабочих пчел. Еще одним монотерпеном, служащим для таких же целей у рабочих пчел, является цитраль **.

---

* Сокращение названия *н*икотин*а*денин*д*инуклеотид, восстановленная форма (последняя буква Н обозначает протон).

** Цитраль, выделенный из природных источников, представляет собой смесь стереоизомеров, называемых цитралем А и цитралем В. Цитраль А называют также *геранналем*, а цитраль В известен также под названием *нераль* (см. продолжение сноски на стр. 527).

Другой тип пусковых феромонов носит название *феромонов тревоги*. Действие такого феромона можно пронаблюдать, потревожив муравьев в муравейнике. Обеспокоенные муравьи выделяют феромон, служащий сигналом тревоги для остальных муравьев, находящихся поблизости. По-видимому, для различных видов муравьев существуют различные виды феромонов тревоги; два типичных феромона тревоги изображены ниже. Удивительно то, что оба они являются терпенами. Еще более интересным является наблюдение, что цитраль, привлекающий феромон пчел, в то же время является феромоном тревоги у муравьев *Atta sexdens*.

$(CH_2)_2CH{=}C(CH_3)(CH_2)_2CH{=}C(CH_3)_2$

цитраль дендролазин

феромоны тревоги

Не все феромоны — терпены. (О феромонах пока известно сравнительно мало, все еще трудно обобщить воедино данные об их структуре). Примером феромона нетерпеновой природы может служить феромон рабочей пчелы изоамилацетат $(CH_3)_2CHCH_2CH_2OCOCH_3$. Как только одна пчела ужалит пасечника, немедленно слетаются и жалят в то же место и остальные пчелы. Это происходит потому, что первая пчела при укусе выделяет феромон тревоги, который и служит сигналом для остальных пчел. Люди считают, что запах изоамилацетата напоминает запах бананов.

Ни один тип феромонов не привлекает такого внимания, как так называемые половые аттрактанты. Эти половые феромоны служат для привлечения самцов к самке. К примеру, амбарный долгоносик *Anthonomus grandis* (Boheman) выделяет половой аттрактант, называемый грандизолом:

CH_3 CH_2CH_2OH H $C{=}CH_2$ CH_3

Половые феромоны выполняют и другие функции. Например, половой феромон вызывает у самца капустной улитки копуляторную реакцию в отсутствие самки.

Продолжение сноски.

CHO CH_3 H_3C CH_3 OHC CH_3 H_3C CH_3

цитраль А (гераниаль) цитраль В (нераль)

Этим соединением является (Z)-7-додеценилацетат

$$\underset{H}{\overset{}{}}\;CH_3(CH_2)_2CH_2\!-\!CH\!=\!CH\!-\!CH_2(CH_2)_4CH_2O\!-\!\overset{O}{\overset{\|}{C}}\!-\!CH_3$$

(Z)-7-додеценилацетат

Эффект некоторых половых феромонов просто потрясающ. Так, половой феромон шелкопряда, бомбикол, действует при содержании в воздухе 200 молекул/мл. В то же время одна самка шелковичного червя содержит такое количество полового аттрактанта, что может стимулировать *около миллиарда* самцов. Бомбикол является алкадиенолом и, как видно из приведенной ниже структуры, *фактически* мало отличается от полового аттрактанта капустной улитки.

$$CH_3CH_2CH_2\!-\!CH\!=\!CH\!-\!CH\!=\!CH\!-\!(CH_2)_8\!-\!CH_2OH$$

бомбикол

Использование половых аттрактантов для контроля за численностью насекомых и вредителей перспективно наряду с широко используемыми инсектицидами. При этом с помощью половых аттрактантов заманивают самцов в ловушки и затем уничтожают их химическим или любым другим путем.

Применение химических аттрактантов в животноводстве также важно.

Естественно, возникает вопрос: а не выделяют ли феромоны и люди? Ответа пока дать нельзя. Однако тот факт, что мужчины и женщины, достигшие половой зрелости, по-разному реагируют на некоторые душистые соединения, подтверждает, что, возможно, половые феромоны могут быть и у людей. Но даже если это и так, проблема поведения человека слишком сложна, чтобы можно было делать выводы в ближайшее время.

---

15. Экдизон является *гормоном* линьки (но не феромоном), помогающим созреванию шелковичного червя на стадии куколки. Преждевременная линька может убить насекомых. а) К какому общему классу соединений относится экдизон? б) Укажите хиральные центры и определите их абсолютную конфигурацию, где возможно. в) Сколько продуктов получится при каталитическом гидрировании экдизона в условиях, способствующих поглощению только 2 экв водорода? д) Что общего во всех полученных соединениях? (Сравните экдизон и ювенильный гормон, см. гл. 11.)

экдизон

ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ

Высшая занятая молекулярная орбиталь. Молекулярная орбиталь с наибольшей энергией, на которой находятся электроны. Сокращенное обозначение ВЗМО.

Вулканизация. Обработка полимера с целью уменьшить его липкучесть или придать ему другие определенные свойства. Это достигается путем создания в полимере поперечных связей (связи между вторичными атомами углерода каждой цепи), вследствие чего

линейная система превращается в полужесткую трехмерную структуру (каркас). Обычно для вулканизации каучука используют серу. (При вулканизации серой каучук не чернеет. Черную окраску резине придает сажа.)

Диен. Соединение с двумя углерод-углеродными двойными связями. Для участия в реакции Дильса — Альдера необходимо, чтобы они были сопряженными.

Диенофил. Соединение, содержащее π-связь, которая обусловливает его взаимодействие с диеном в реакции Дильса — Альдера. Диенофилами могут быть и некоторые функциональные группы, например:

$$>C=C< ;\quad >C=C=C< ;\quad -C\equiv C- ;\quad -\ddot{N}=\ddot{N}- ;\quad >\ddot{N}=\ddot{O}:$$

Дильса — Альдера реакция. Взаимодействие диена с диенофилом, заключающееся в образовании шестичленного ненасыщенного кольца:

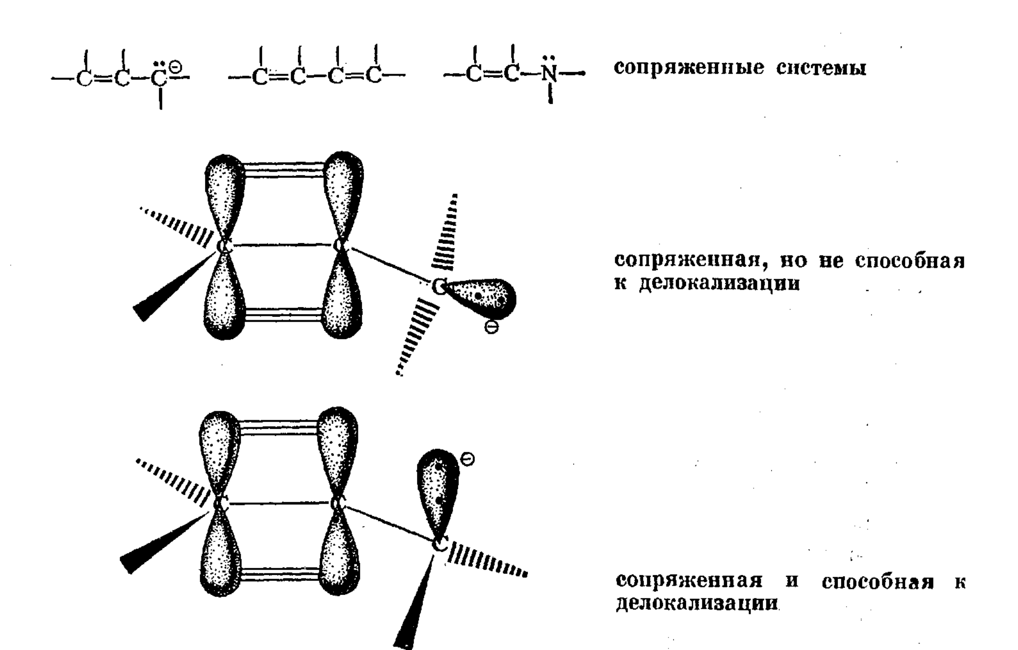
CHO + CHO → CHO реакция Дильса—Альдера

Кинетически контролируемый продукт. Продукт реакции или ряда конкурирующих реакций, образующийся с наибольшей скоростью. Кинетически контролируемый продукт может быть, а может и не быть идентичен термодинамически контролируемому продукту.

Низшая свободная молекулярная орбиталь. Молекулярная орбиталь с наименьшей энергией, на которой нет электронов. Сокращенное обозначение НСМО.

Порядок связи. Число ковалентных связей (или эквивалентов), соединяющих два атома. Порядки углерод-углеродных связей в этане, этене и этине равны 1, 2 и 3 соответственно. В случае резонанса порядок связи перестает быть целочисленным.

Сопряженная система. Расположение электронов, при котором потенциально подвижные электроны (как правило, неподеленные пары и электроны π-связей) разделены простой связью. В системе при подходящей геометрии возможна делокализация. (Даже для сопряженной системы делокализация не будет иметь места, если нет перекрывания соответствующих орбиталей. Поэтому сопряжение и делокализация — не одно и то же.)



Термодинамически контролируемый продукт реакции. Наиболее стабильный продукт, образовавшийся в результате конкурирующих реакций. Он может быть (или не быть) идентичен кинетически контролируемому продукту.

Терпен. Олигомер с низкой молекулярной массой, состоящий из изопреновых звеньев. О производных этого олигомера уже было сказано.

Феромон. Соединение, выделяемое животным и влияющее на поведение других животных этого же вида. Средство «химического общения».

Хромофор. Функциональная группа, поглощающая электромагнитные волны, чаще всего в ультрафиолетовой или видимой области спектра.

Энергия сопряжения. Уменьшение энергии молекулы благодаря делокализации электронов. Иногда ее называют энергией резонанса или энергией делокализации. Из-за различий терминов «делокализация» и «сопряжение» (см. Сопряженная система) многие авторы предпочитают пользоваться последними терминами.

Эластомер. *Эластичный полимер.* Полимер, который вытягивается при растяжении и затем принимает первоначальные размеры. Наиболее известным эластомером является каучук.

Эфирные масла. Летучие (жидкие) смеси соединений, выделенные из растений. Эти смеси содержат душистые компоненты многих растений и используются в медицине, в качестве отдушек и в парфюмерии.

ЗАДАЧИ

16. Напишите структуры всех диенов формулы C_5H_8, укажите пространственное строение молекул и гибридизацию каждого атома. Назовите все соединения. (*Указание:* аллен является простейшим диеном.)

17. Определите сопряженные системы в каждом из следующих соединений:

а) $CH_2{=}CH(CH_3)CH{=}CH_2$
б) $CH_2{=}CHCH_2CH{=}CHCH{=}CHCH_3$
в) $CH_3OCH{=}C(CH_3)_2$
г) $ClCH_2CH{=}C(CH_3)C{\equiv}CH$
д) $H_2NCH{=}CH_2$
е) $H_2NCH{=}CHCH{=}CH_2$
ж) $H_3\overset{\oplus}{N}CH{=}CHCH{=}CH_2$

18. Назовите продукты, образующиеся при взаимодействии 1,4-пентадиена и 1,3-бутадиена со следующими реагентами, и укажите их структуру:

а) 1 моль Br_2/CCl_4(40°C)
б) избыток Br_2/CCl_4
в) 1 моль H_2/Pt
г) 1 моль D_2/Pt
д) избыток H_2/Pt
е) 1 моль DCl (40°C)
ж) избыток DCl
з) избыток CH_3OH/трифторацетат ртути, затем $BH_4^{\ominus}$
и) избыток озона (восстановительная обработка)
к) избыток озона (окислительная обработка)
л) избыток B_2H_6 с последующей обработкой CH_3CH_2COOD (нагревание с обратным холодильником)

19. Напишите структуры всех промежуточных катионов, образующихся при прибавлении $Br^{\oplus}$ к следующим соединениям:

а) 1-гексен
б) 1,3-гексадиен
в) 1,5-гексадиен
г) циклогексен
д) 1,3-циклогексадиен

20. Какие продукты могут образоваться при озонолизе (с восстановительной обработкой) следующих соединений:

а) 1-пентен
б) 2-пентен
в) 1-пентин
г) 1,3-бутадиен
д) 2-метил-1,3-бутадиен
е) мирцен
ж) оцимен
з) α-пинен
и) фарнезол
к) гераниол

21. Укажите основной продукт (или продукты) взаимодействия 2-метил-1,3-бутадиена с а) HCl и б) Br_2. Объясните ваш ответ.

22. Укажите основной продукт (или продукты) свободнорадикального присоединения 1 моля $BrCCl_3$ к следующим соединениям:

а) 1-бутен
б) 1,3-бутадиен
в) 1,3-пентадиен
г) 1,4-пентадиен
д) 2-метил-1,3-бутадиен

23. Укажите диены и диенофилы, при взаимодействии которых по реакции Дильса — Альдера образуются следующие соединения:

а) O, O
б)
в) O, O
г) O, O
д) CHO, C_2H_5
е) O, OCH_3
ж) Cl, Cl, Cl, Cl, Cl, Cl
з) $OC(O)CH_3$, $C(O)OCH_3$, $OC(O)CH_3$
и) $OC(O)CH_3$, O, O, O, $OC(O)CH_3$
к) Cl, $(CH_3)_2C$—N, O, CH_3, CH_3
л) CH_3, O, O, O, O
м) O
н) O
о) C_6H_5, C_6H_5, O, C_6H_5, C_6H_5
п) H, CN, H, CN

24. Исходя из ациклических соединений и используя любые неорганические реагенты, предложите возможные методы синтеза следующих соединений:

а) D, D
б) Cl
е) OH, CH_3
ж) CH_2OH

в) C_6H_{11}–CH_2OH

з) C_6H_9–$CH(OH)CH_3$

г) CH_3, CH_3, OH, OH

и) C_6H_{11}–$C(=O)H$

д) C_6H_{11}–OH

к) C_6H_{11}–CH_3

25. Каждое из следующих соединений получено из ациклических соединений по реакции Дильса — Альдера, кроме одного. Укажите это соединение. Объясните, почему оно не может быть получено по реакции Дильса — Альдера.

а) Cl, Cl, Cl, Cl, Cl, Cl, Cl, Cl

б) O

в) C_2H_5

г)

д) CH_3

е)

26. *транс*-Пиперилен $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH_3$, реагируя с малеиновым ангидридом при 0 °С (в бензоле), с количественным выходом дает соответствующий аддукт реакции Дильса — Альдера. В то же время *цис*-пиперилен даже после нагревания в течение 8 ч при 100 °С с малеиновым ангидридом дает только 5% аддукта. Объясните причину такого различия.

27. Определите оптически активные соединения, полученные по реакции Дильса — Альдера между (R)-3-метил-1-пентеном и 1,3-циклопентадиеном.

28. Объясните следующие результаты:

$$\text{(NC, CN-фуран)} + CF_3{-}C{\equiv}C{-}CF_3 \xrightarrow{160\,°C} \text{(NC, NC, }CF_3, CF_3\text{, O)} + \text{(NC, NC, CN, CN, O)}$$

29. Хотя чаще всего в результате реакции Дильса — Альдера образуется *эндо*-аддукт, реакция при более высокой температуре может приводить к большему выходу *экзо*-аддукта. а) Объясните этот результат с точки зрения кинетического и термодинамического контроля. б) Предложите эксперимент, подтверждающий ваше объяснение.

30. Вицинальные дибромиды при действии оснований дают больше алкинов, чем сопряженных диенов. Чем это обусловлено?

$$-\underset{|}{\overset{H}{\overset{|}{C}}}-\underset{Br}{\overset{H}{\overset{|}{C}}}-\underset{Br}{\overset{H}{\overset{|}{C}}}-\underset{|}{\overset{H}{\overset{|}{C}}}- \xrightarrow{-2HBr} -\underset{|}{\overset{H}{\overset{|}{C}}}-C{\equiv}C-\underset{|}{\overset{H}{\overset{|}{C}}} > \;\rangle C{=}CH{-}CH{=}C\langle$$

Исключения составляют 1,2-дибромциклогексан и 2,3-дихлор-2,3-диметилбутан. Почему?

31. Под действием кислоты гераниол превращается в α-терпинеол. Предложите механизм этой реакции.

$$\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \xrightarrow{H^{\oplus}} \alpha\text{-терпинеол}$$

гераниол α-терпинеол

32. Дигидромирцен $C_{10}H_{18}$ образуется в результате присоединения 1 моля водорода к мирцену. Каталитическое гидрирование дигидромирцена приводит к $C_{10}H_{22}$. При окислении дигидромирцена перманганатом калия получаются $CH_3C(O)CH_2CH_2COOH$, CH_3COOH и CH_3COCH_3. Установите структуру дигидромирцена.

33. Прибавление 1 моля брома к 1,3,5-гексатриену приводит к образованию только 1,6-дибром-2,4-гексадиена и 5,6-дибром-1,3-гексадиена. Предложите механизм образования этих продуктов.

34. Жук-короед (*Ips confusus*) — насекомое-паразит, разрушающее ежегодно миллиарды кубических метров корабельной древесины. Сначала на дерево нападает небольшое число жуков, в испражнениях которых содержится агрегирующий феромон. Этот феромон, 2-метил-6-метилиден-7-октен-4-ол, и привлекает огромное число жуков. а) Нарисуйте структуру феромона. б) Относится ли он к терпенам? в) Родствен ли он гераниолу? г) Каталитическое гидрирование этого вещества избытком водорода приводит к получению двух оптически активных соединений. Объясните этот результат.

35. 1,3-Циклопентадиен неустойчив при комнатной температуре. Его разложение протекает экзотермически и приводит к продукту А с молекулярной массой, равной удвоенной молекулярной массе 1,3-циклопентадиена. Если А нагреть до 200 °С, образуется только 1,3-циклопентадиен. Соединение А абсорбирует 2 моля водорода при каталитическом гидрировании, образуя соединение Б, не дающее положительной пробы Байера. Соединение А можно разделить на энантиомеры. Окисление А при нагревании с кислым раствором перманганата калия ведет к соединению В($C_{10}H_{12}O_8$). Соединение В растворимо в холодной концентрированной серной кислоте и разбавленном растворе щелочи. Каковы структуры соединений А, Б и В?

36. Константа равновесия для указанной ниже реакции равна приблизительно 50. Какова примерно разность энергий между *s-цис-* и *s-транс*-1,3-бутадиенами: а) 0,5; б) 1,6; в) 2,4; г) 5,0? Объясните.

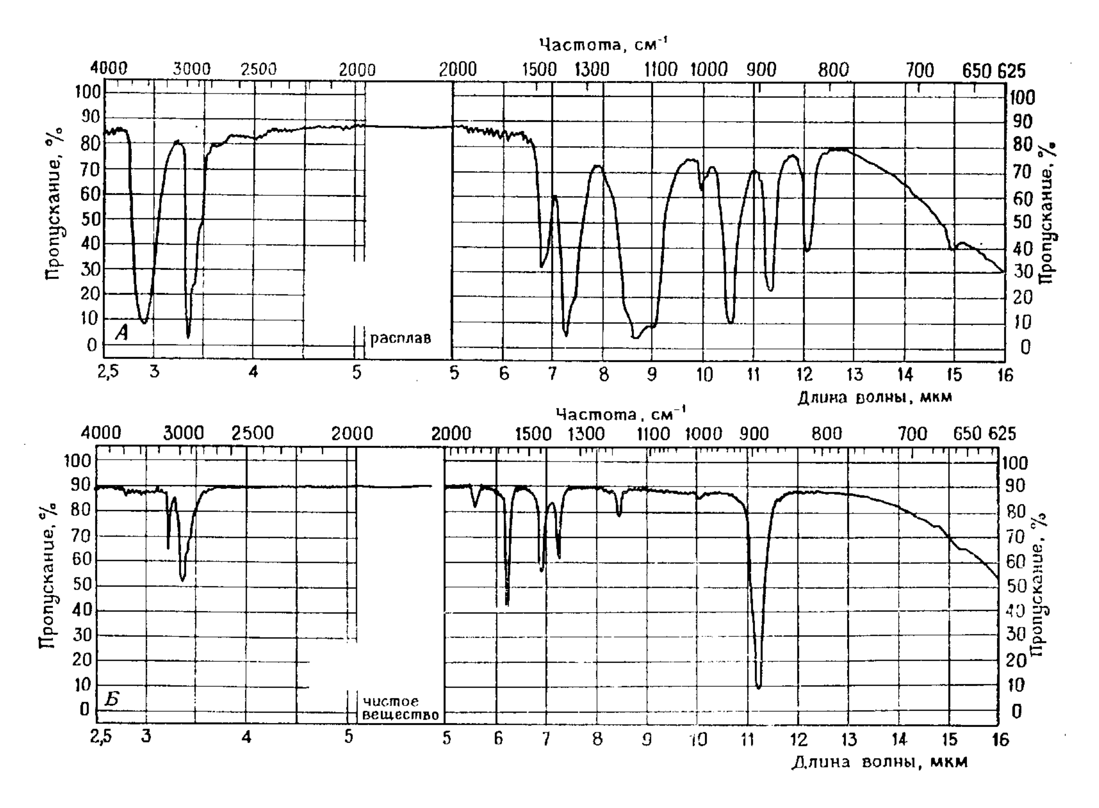
s-цис ⇄ *s-транс*

37. Образцы чистых 1-хлор-3-метил-2-бутена и 3-хлор-3-метил-1-бутена реагируют с разбавленным раствором карбоната натрия, образуя каждый одну и ту же смесь соединений А и Б. В свою очередь при взаимодействии чистого образца А или Б с кислотой образуется та же смесь А и Б. Проанализируйте эти результаты.

$(CH_3)_2C(OH)CH{=}CH_2$ — А $(CH_3)_2C{=}CHCH_2OH$ — Б

*38.** Две молекулы ацетона реагируют с амальгамой магния с образованием (после разложения водой) соединения А брутто-формулы $C_6H_{14}O_2$. Соединение А с кислотой дает соединение Б (C_6H_{10}), не реагирует с раствором перманганата калия или бромом, но с выделением аммиака взаимодействует с амидом натрия. В свою очередь соединение Б реагирует с раствором перманганата и бромом, при озонолизе Б (восстановительная среда) получаются 2 моля формальдегида и 1 моль 2,3-бутандиона $CH_3COCOCH_3$. Предложите структуру А и Б, исходя из приведенных данных. (*Указание*: проанализируйте приведенные ниже ИК-спектры соединений А и Б.)

* Для решения этой задачи требуется знание ИК-спектроскопии.



39. Камфен реагирует с уксусной кислотой в присутствии серной кислоты, образуя изоборнилацетат. Приведите механизм этой реакции. (*Указание*: уксусная кислота является нуклеофилом, см. нижеприведенную схему.)

камфен $\xrightarrow[H^{\oplus}]{CH_3CO_2H}$ изоборнилацетат

уксусная кислота или уксусная кислота в качестве нуклеофила

40.* ПМР-спектр 2-метилаллил-катиона при —60 °C во фториде сурьмы(V) или диоксиде серы содержит сигналы протонов 3Н (3,85δ) и 4Н (8,95δ). Соответствует ли это структуре, приведенной ниже? Объясните. В случае отрицательного ответа укажите, какие изменения и дополнения должны быть внесены, чтобы расшифровать этот спектр.

$CH_3-C(=CH_2)^{\oplus}CH_2$

2-метилаллил-катион

41.* Ацетилен реагирует с ацетоном CH_3COCH_3 в присутствии основания с образованием **А** (C_5H_8O). **А** поглощает 1 моль водорода, превращаясь в **Б** ($C_5H_{10}O$), последний при взаимодействии с кислотой образует **В** (C_5H_8). При озонолизе **В** получается CH_2O и CH_3COCHO. а) Какова структура соединений **А**, **Б** и **В**? К какому классу соединений

* Решение этой задачи требует знания спектроскопии.

относится В? б) Какие отличия будут в ИК-спектрах и ПМР-спектрах соединений А, Б и В? д) Предложите химический путь для установления различия между соединениями А и Б и А и В.

12. Нарисуйте картину, подобную рис. 13-2, для $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$ плюс один электрон, т. е. $[CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2]^{\ominus}$. Это радикал-анион (или анион-радикал), несущий отрицательный заряд и способный отдать лишний электрон (у него пять π-электронов). Будет ли этот радикал-анион более или менее стабильным по сравнению с 1,3-бутадиеном? Объясните.

13. β-Ионон является важным химическим продуктом для синтеза витамина А. Его получают взаимодействием псевдоионона с серной кислотой, в результате чего образуется также D, L-α-ионон. Предложите механизм кислотного катализа превращения псевдоионона в α- и β-иононы.

псевдоионон $\xrightarrow{H^{\oplus}}$ α-ионон + β-ионон

На основании чего можно сделать вывод, что в процессе циклизации получается предпочтительно β-ионон?

14. ЭЛЕКТРОЦИКЛИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ И РЕАКЦИИ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ

14.1. ВВЕДЕНИЕ

Реакции обычно классифицируют или в соответствии с механизмом, по которому они протекают, или по типу образующихся в них интермедиатов. Например, мы говорим о реакциях нуклеофильного замещения или о том, что реакция проходит через стадию образования карбокатиона или карбаниона. Однако существует группа реакций, которые нельзя описать подобным образом.

Раньше такие реакции определяли как «реакции без механизма», подчеркивая этим не отсутствие механизма вообще, а то, что в них нет обычных для органической химии реакционноспособных промежуточных продуктов. Пожалуй, самой известной и спорной реакцией такого типа является реакция Дильса — Альдера, в которой замещенный диен реагирует с алкеном, образуя новую циклическую систему. В механизме, предложенном в разд. 13.6 для таких реакций (показан ниже), не возникает никаких классических интермедиатов.

реакция Дильса—Альдера

один из механизмов реакции Дильса—Альдера

активированный комплекс

В 1965 г. Вудвард и Гофман опубликовали серию работ, известных в настоящее время как *правила Вудварда — Гофмана*. Эти правила позволяют предсказать, будут ли согласованные реакции иметь низкую или высокую энергию активации при повышении температуры или под действием ультрафиолетового света. Согласованные реакции, для которых предсказана низкая энергия активации, называются *разрешенными по симметрии*, тогда как реакции с высокой энергией активации — *запрещенными по симметрии*.

CH_3 $\xrightarrow{\text{нагревание}}$ CH_3 H H CH_3 CH_3

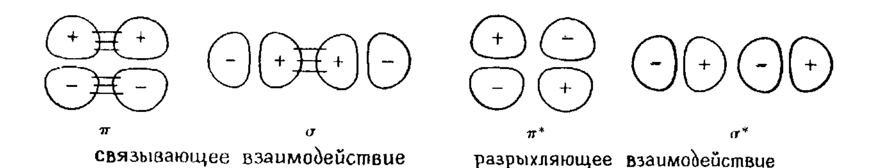
реакция, разрешенная по симметрии

CH_3, CH_3 —нагревание→ CH_3, H, CH_3, H

реакция, запрещенная по симметрии, осуществляется не по согласованному механизму

Основная идея правила Вудварда — Гофмана кажется совершенно очевидной: в случае нескольких альтернативных механизмов легче осуществляется тот, в процессе которого достигается максимальное связывание. Это предполагает, что и в активированном комплексе при согласованном процессе с низкой энергией активации достигается максимальное связывание.

Многие согласованные реакции проходят при участии орбиталей, изображаемых в виде лепестков или долей (например, *p*-орбитали). Мы отмечали в разд. 13.2, что две атомные орбитали могут быть связывающими или разрыхляющими в зависимости от того, сближены ли доли с одинаковыми или противоположными знаками. Очевидно, что согласованные процессы, при которых сближаются доли орбиталей с одинаковыми знаками, и будут иметь низкую энергию активации.



Полное рассмотрение всех орбиталей, участвующих в согласованных реакциях, не входит в нашу задачу. Мы будем рассматривать только так называемые граничные орбитали, сосредоточив внимание на тех ключевых орбиталях, которые могут дать важную информацию с минимумом усилий. Имеются три разновидности согласованных реакций, к которым применимо правило Вудварда — Гофмана: электроциклические реакции, реакции циклоприсоединения и реакции миграций групп, известные под названием сигматропных сдвигов. Все согласованные реакции, идущие через циклическое переходное состояние, называются **перициклическими реакциями.** Цель данной главы — показать возможности метода, не углубляясь в детали.

---

1. Взаимодействие каких из перечисленных ниже реагентов с этиленом будет протекать как перициклический процесс?

а) Br_2, $h\nu$ в) $HBr/R\cdot$
б) $HN{=}NH$ г) $C_6H_5CO_3H$

14.2. ЭЛЕКТРОЦИКЛИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Различные сопряженные полиены способны к согласованной циклизации *или* под влиянием света, *или* при нагревании. В итоге такой реакции исчезает двойная связь, другие двойные связи перемещаются и новая простая связь завязывается между двумя реакционноспособными концами сопряженной системы. Реакции этого типа и обратные им (в которых циклический продукт

превращается в ациклический полиен) называются **электроциклическими реакциями.**

→ электроциклическая реакция

(Z)-1,3,5-гексатриен 1,3-циклогексадиен

РЕАКЦИИ, ИНИЦИИРУЕМЫЕ НАГРЕВАНИЕМ. Самое удивительное свойство электроциклических реакций — их высокая стереоспецифичность. Так, *транс*-3,4-диметилциклобутен превращается исключительно в (2E, 4E)-2,4-гексадиен, в то время как *цис*-3,4-диметилциклобутен при нагревании превращается в (2E,4Z)-2,4-гексадиен.

CH_3, CH_3 —нагревание→ CH_3, H, H, CH_3

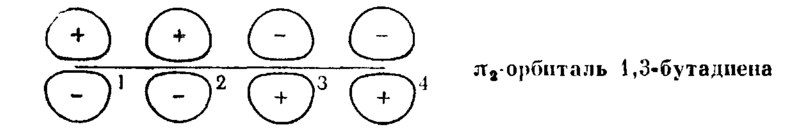
транс-3,4-диметилциклобутен (2E,4E)-2,4-гексадиен

CH_3, CH_3 —нагревание→ CH_3, H, CH_3, H

цис-3,4-диметилциклобутен (2E,4Z)-2,4-гексадиен

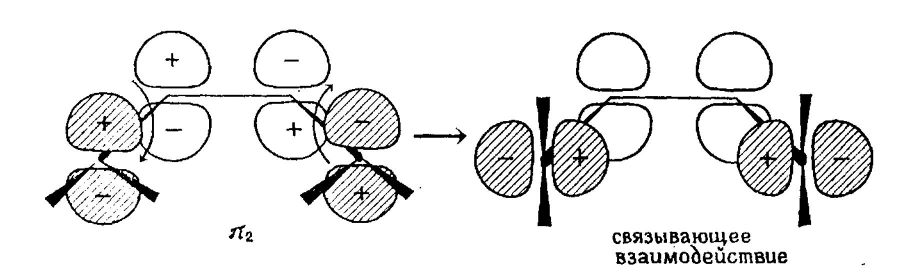
Как уже было отмечено выше, электроциклические реакции обратимы. Нас в первую очередь будут интересовать процессы циклизации, а не раскрытия кольца, поскольку они позволяют проще изложить фундаментальный механизм, лежащий в основе таких реакций. Более того, поскольку они обратимы, сам факт, пойдет ли реакция в прямом или обратном направлении, определяется термодинамическими факторами. Поэтому мы будем говорить о продуктах реакции, предпочтительных в определенных экспериментальных условиях.

При обсуждении УФ-спектра 1,3-бутадиена (разд. 13.3) мы сконцентрировали внимание на переходе электрона с высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) на низшую свободную молекулярную орбиталь (НСМО) (первое возбужденное состояние 1,3-бутадиена). И здесь мы снова проанализируем поведение ВЗМО полиена, поскольку электроны на этой орбитали можно считать внешними, или «валентными», в π-системе молекулы. Для 1,3-бутадиена ВЗМО является π_2 (рис. 13-2 и 13-4), и мы можем представить, что именно за счет этих электронов образуется новая σ-связь при циклизации 1,3-бутадиена в циклобутен.



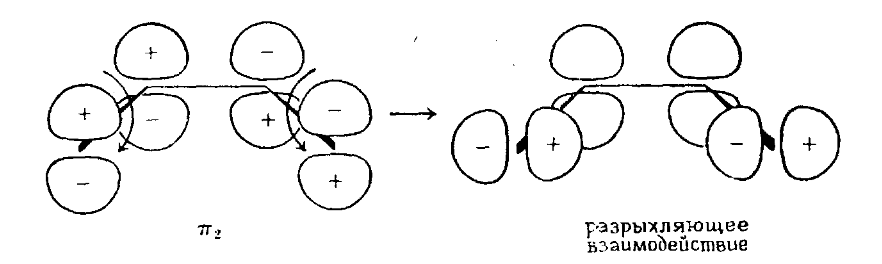
2. Сколько электронов содержится на орбиталях π_1, π_2, π_3^* и π_4^* а) основного состояния 1,3-бутадиена и б) первого возбужденного состояния 1,3-бутадиена?

Для того чтобы произошло перекрывание при замыкании кольца, доли, которые будут образовывать новую σ-связь (доли от С1 и С4 π_2), должны иметь одинаковый знак. Это может случиться, когда связи между С1 и С2 и между С3 и С4 повернуты в одном и том же направлении. Этот тип вращения называется **конротаторным**. При конротаторном вращении процесс циклизации имеет низкую энергию активации и *разрешен по симметрии*:



конротаторное вращение (разрешено по симметрии)

Если вращение вокруг этих связей происходит в противоположных направлениях (так называемое **дисротаторное вращение**), доли, перекрывание которых должно образовывать новую σ-связь, имеют *противоположные* знаки. Как уже отмечалось, этот тип взаимодействия носит название разрыхляющего взаимодействия, и любой процесс, идущий аналогичным образом, имеет высокую энергию активации. Такой процесс *запрещен по симметрии*. Следовательно, можно полагать, что замыкание кольца в 1,3-бутадиене протекает по конротаторному типу, если процесс инициируется нагреванием (теплота обеспечивает и энергию вращения связей).

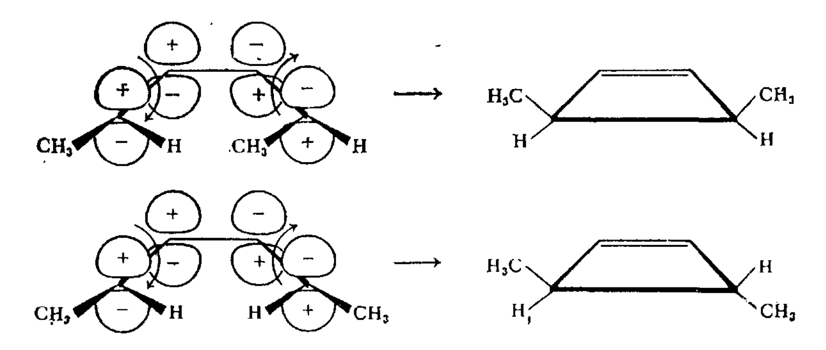


дисротаторное вращение (запрещено по симметрии)

3. Опишите понятия «конротаторное» и «дисротаторное», как «движение по часовой стрелке» и «движение против часовой стрелки».

Если прибавить к скелету 1,3-бутадиена метильные группы, превратив его в изомерный 2,4-гексадиен, можно объяснить отмеченную ранее высокую

степень стереоспецифичности этих реакций.



конротаторное вращение (разрешено по симметрии)

Подобные рассуждения пригодны и для случая термической циклизации триенов в циклогексадиены. Например, (2E, 4Z, 6E)-2,4,6-октатриен превращается при нагревании в 5,6-*цис*-диметил-1,3-циклогексадиен, а (2E,

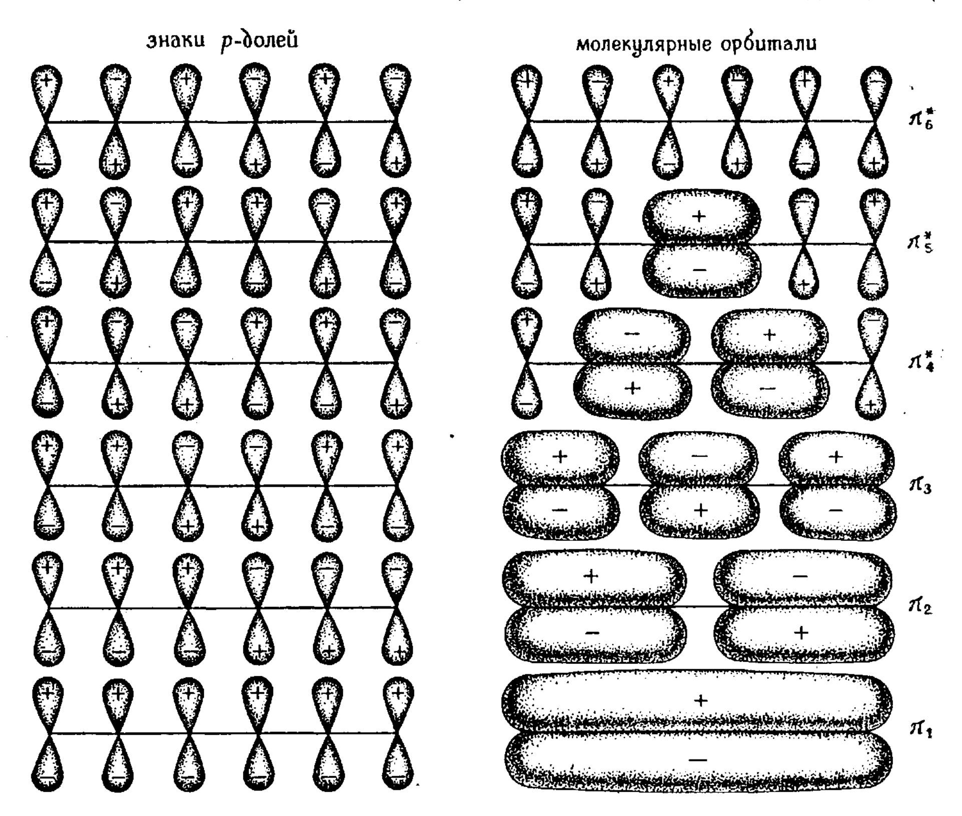
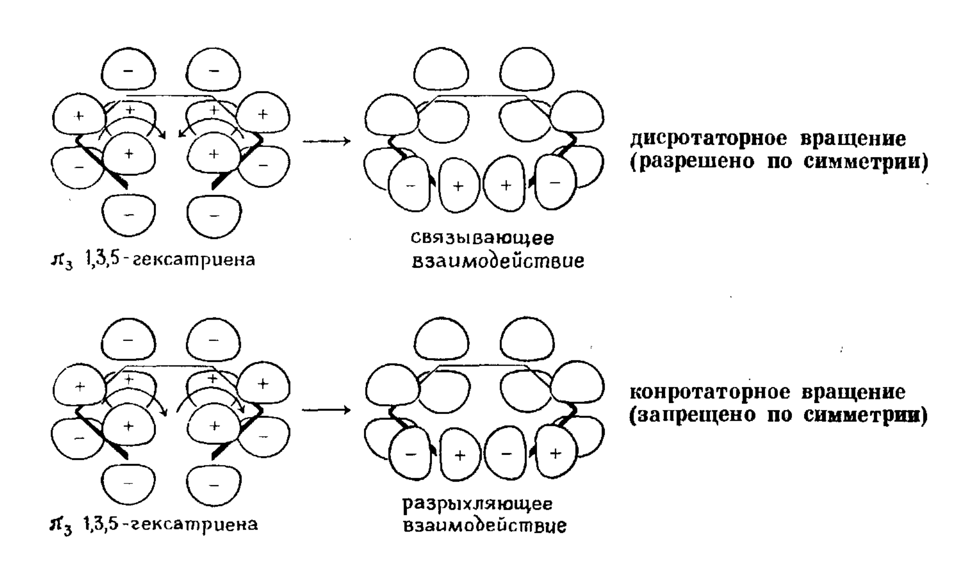


Рис. 14-1. Молекулярные орбитали 1,3,5-гексатриена.

4Z, 6Z)-2,4,6-октатриен — в 5,6-*транс*-диметил-1,3-циклогексадиен. Эта стереоспецифичность объясняется анализом высшей занятой молекулярной орбитали π_3 системы 1,3,5-гексатриена (рис. 14-1) и орбитального расположения вследствие конротаторного или дисротаторного вращения. Как показано ниже, для того чтобы внешние орбитали π_3 взаимодействовали по типу

σ-связывания, они должны быть сближены дисротаторным вращением. Конротаторное вращение ведет к разрыхляющему взаимодействию. Поэтому в данном случае *дисротаторный* процесс разрешен по симметрии и имеет низкую энергию активации.



После превращения 1,3,5-гексатриена в 2,4,6-октатриен добавлением к нему двух метильных групп нам станет понятна стереоспецифичность замыкания двух изомерных 2,4,6-октатриенов.

CH_3 H H CH_3 → CH_3 H_3C H H

(2E,4Z,6E)-2,4,6-октатриен → 5,6-*цис*-диметил-1,3-циклогексадиен

CH_3 H CH_3 H → CH_3 H H CH_3

(2E,4Z,6Z)-2,4,6-октатриен → 5,6-*транс*-диметил-1,3-циклогексадиен

Таким образом, *для термически инициируемых электроциклических реакций, включающих 4n π-электронов (n — целое число), требуется конротаторное вращение. В этих же условиях электроциклические реакции с числом (4n + 2) π-электронов предполагают дисротаторный тип вращения.*

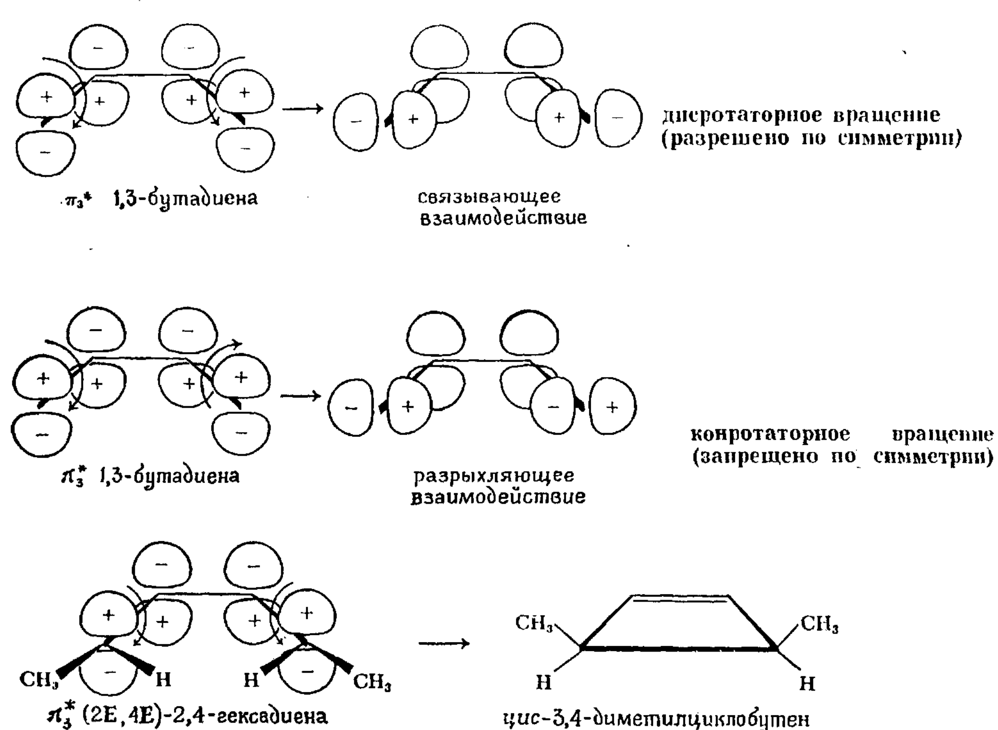
РЕАКЦИИ, ИНИЦИИРУЕМЫЕ СВЕТОМ. Сопряженные полиены под влиянием ультрафиолетового облучения образуют циклические соединения в основном тем же путем, что и при нагревании. Существенное различие между термической и фотохимической циклизациями состоит в стереоспецифичности продуктов реакции. Например, (2E, 4E)-2,4-гексадиен превращает-

ся в *цис*-3,4-диметилциклобутен под действием облучения. Чем можно объяснить это различие между термической и фотохимической реакциями?

CH_3, H, H, CH_3 $\underset{}{\overset{h\nu}{\rightleftarrows}}$ CH_3, CH_3, H, H — фотохимическая циклизация

(2E,4E)-2,4-гексадиен — *цис*-3,4-диметилциклобутен

Мы должны помнить, что поглощение ультрафиолетового света ускоряет перемещение электрона с π_2-уровня на π_3^*-уровень 1,3-бутадиена. Поэтому в фотовозбужденном состоянии 1,3-бутадиена высшей занятой молекулярной орбиталью является π_3^*, а не π_2. Как показано ниже, дисротаторное вращение граничных орбиталей π_3^* будет образовывать связывающую орбиталь (новую σ-связь). Конротаторное вращение, напротив, образует разрыхляющую орбиталь. Поэтому дисротаторное вращение в π_3^* ответственно за наблюдаемую стереоспецифичность фотохимического замыкания кольца (2E, 4E)-2,4-гексадиена.



В общем случае фотохимические циклизации разрешены по симметрии для дисротаторного вращения 4n π-электронной системы и для конротаторного вращения (4n + 2) π-электронной системы. Это как раз противоположно тому, что наблюдается при термической циклизации.

Итак, протекание согласованной электроциклической реакции определяется тремя переменными: а) способом проведения реакции (например, нагревание или освещение); б) числом π-электронов, участвующих в про-

Таблица 14-1

Электроциклические реакции

Условия проведения	Тип вращения π-электронной системы с числом электронов	
	$4n$	$4n+2$
Нагревание	Конротаторное	Дисротаторное
Свет	Дисротаторное	Конротаторное

цессе; в) направлением замыкания (т. е. конротаторное или дисротаторное). Условия протекания согласованных реакций (т. е. реакций, разрешенных по симметрии) представлены в табл. 14-1.

4. Представьте себе, что вы получили продукт, изображенный ниже. Каким путем он получен — нагреванием или облучением исходного соединения? Объясните ваш ответ.

5. Покажите, почему циклизация 1,3,5-гексатриена в 1,3-циклогексадиен проходит по конротаторному типу при облучении, но по дисротаторному типу при нагревании. Приведите соответствующие замещенные 1,3,5-гексатриены для доказательства предложенного механизма. Обоснуйте ваш выбор.

14.3. РЕАКЦИИ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ

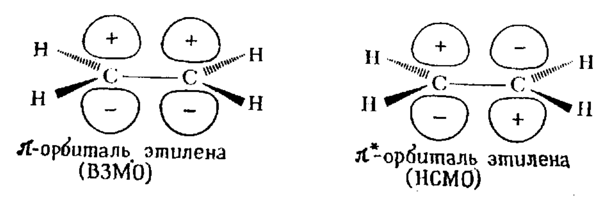
К реакциям циклоприсоединения относятся реакции, в которых две молекулы, содержащие ненасыщенные функциональные группы, образуют циклическую молекулу. При этом возникают две новые σ-связи из π-электронов. Реакции циклоприсоединения часто проходят самопроизвольно или, во всяком случае, для их инициирования требуется незначительная энергия. Простейший случай — это взаимодействие двух молекул этилена с образованием циклобутана. Этот процесс *не* происходит термически, а только при облучении. Чем это можно объяснить?

$2H_2C{=}CH_2$ —($h\nu$)→ $CH_2{-}CH_2$ / $CH_2{-}CH_2$ (циклобутан)

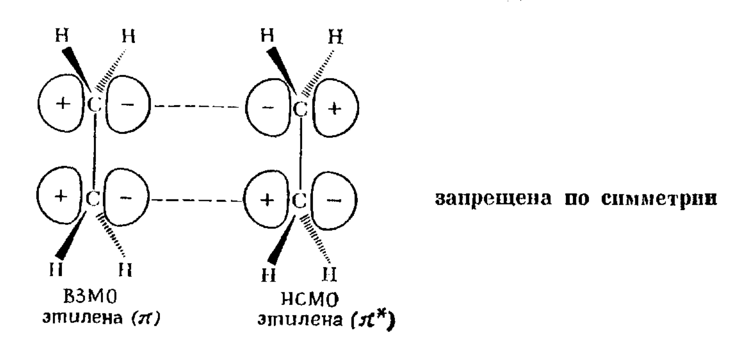
$2H_2C{=}CH_2$ —(умеренное нагревание)→ реакция не идет!

ЦИКЛОДИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА. Неспособность этилена подвергаться термической циклизации может быть объяснена с помощью орбиталей, участвующих в процессе циклоприсоединения. Образование новых σ-связей можно представить как результат взаимодействия ВЗМО одной молекулы этилена с НСМО другой молекулы этилена. Причина этого состоит в том, что электроны в ВЗМО первой молекулы могут быть приняты только на *свободную*

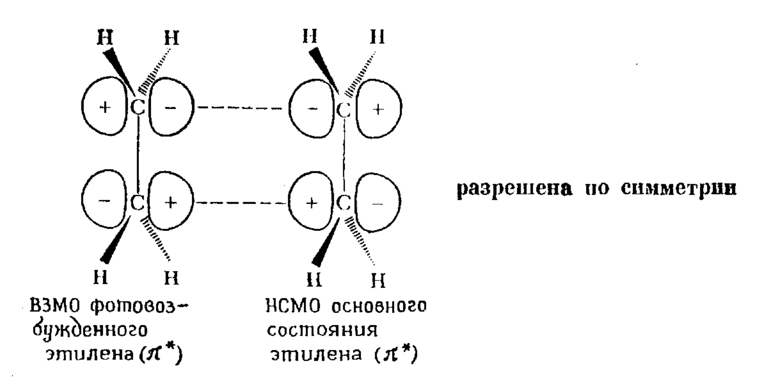
молекулярную орбиталь второй молекулы (ВЗМО последней уже заполнена двумя электронами).



Если мы попытаемся объединить ВЗМО одной молекулы этилена с НСМО другой так, как это показано ниже, мы получим одну связывающую и одну разрыхляющую орбитали. В этом процессе нет связывания как такового. Пользуясь терминологией, принятой для электроциклических реакций, можно сказать, что процесс будет иметь высокую энергию активации и будет запрещен по симметрии. Вот почему термическая циклодимеризация этилена не проходит как согласованный процесс.



Фотохимическое циклоприсоединение этилена к этилену включает перекрывание ВЗМО фотовозбужденной молекулы этилена с НСМО второй молекулы в основном состоянии. ВЗМО фотовозбужденного состояния — это π^*-орбиталь; как показано ниже, такое взаимодействие приводит к связыванию как таковому и разрешено по симметрии. Вот почему фотохимическая димеризация этилена имеет низкую энергию активации.



Фотохимическая циклодимеризация этилена описывается как супраповерхностный процесс, в котором обе связи образуются с одной и той же стороны молекулы этилена. *Процессы*, в которых связи образуются (или разрываются) с разных сторон молекулы, называются **антараповерхностными**. Эта терминология может быть использована для описания течения некоторых

аналогичных реакций. Так, эпоксидирование этилена (разд. 11.5) — это супраповерхностный процесс, а *транс*-E2-отщепление (разд. 6.3) — антараповерхностный процесс. Нужно помнить, что эти новые термины отражают стереохимию процесса, а не стереохимию продукта.

супраповерхностный
антара-
поверхностный
антараповерх-
ностный
супраповерхностный

$$H_2C{=}CH_2 + RCO_3H \rightarrow [\text{переходное состояние}] \rightarrow \text{оксиран} + RCO_2H$$

супраповерхностный
процесс

$Br^{\ominus}$ ... $\xrightarrow{-HBr}$ $(H)(H_3C)C{=}C(CH_3)(H)$

антараповерхностный
процесс

---

6. Классифицируйте следующие реакции как супраповерхностный (*цис*) или антараповерхностный (*транс*) процесс:

а) $CH_2{=}CH_2 + H_2 \xrightarrow{Pt}$

б) $CH_3CH{=}CH_2 + BH_3 \xrightarrow{ТГФ}$

в) $CH_3CH{=}CH_2 + H_2N_2 \rightarrow$

г) $(CH_3)_2CHC(CH_3)_2Br \xrightarrow[C_2H_5OH]{KOH}$

РЕАКЦИЯ ДИЛЬСА — АЛЬДЕРА. МЕХАНИЗМ. Циклодимеризация этилена классифицируется как реакция [2 + 2]-циклоприсоединения, в которой два π-электрона одной молекулы реагируют с двумя π-электронами другой молекулы. Более общим случаем циклоприсоединения является термический [4+2]-процесс, в котором система четырех π-электронов взаимодействует с системой двух π-электронов. Наиболее известным примером такого типа является реакция Дильса — Альдера между сопряженным диеном и алкеном (*диенофилом*) с образованием циклогексенового производного.

реакция Дильса—Альдера—[4+2]-циклоприсоединение

диен диенофил аддукт

Синтетические возможности реакции Дильса — Альдера для построения сложных циклических систем были показаны в разд. 13.6. Здесь мы представим механизм этой реакции, исходя из концепций орбитальной симметрии.

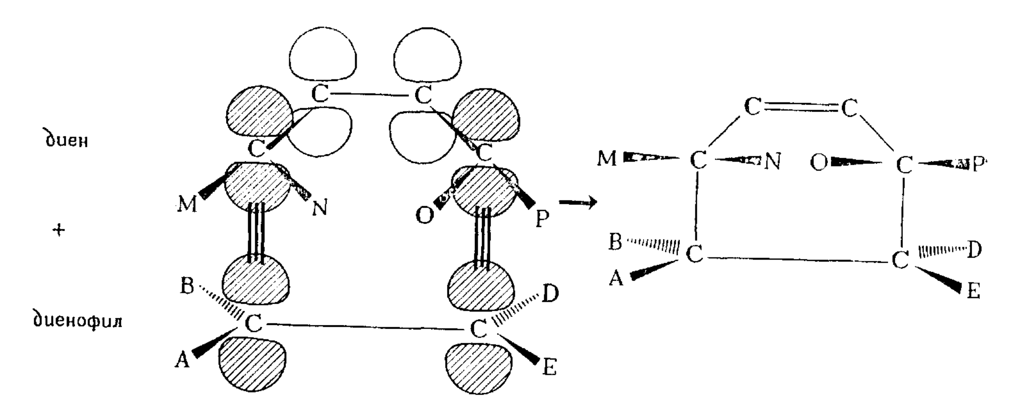
Реакция Дильса — Альдера, как и другие реакции, контролируемые орбитальной симметрией, строго стереоспецифична. О стереохимических требованиях к этой реакции мы упоминали в гл. 13, здесь мы еще раз вернемся к ним.

1. Диен должен реагировать в *s*-цисоидной конформации. Только она позволяет обоим концам диена одновременно реагировать с обоими концами диенофила.

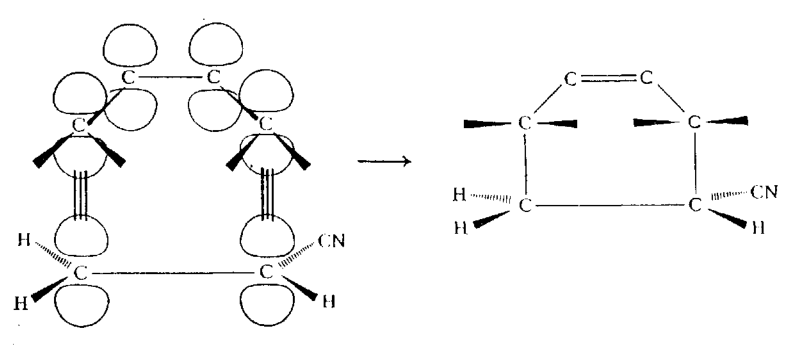
s-цисоидная конформация, требуемая в реакции Дильса—Альдера

s-цисоидная *s*-трансоидная

2. Присоединение диенофила (и диена) является стереоспецифическим супраповерхностным процессом. Стереохимия заместителей относительно двойной связи диенофила сохраняется в образуемом аддукте Дильса — Альдера.



3. Наконец, многие диенофилы содержат ненасыщенную функциональную группу рядом с двойной связью. Эта ненасыщенная группа повышает реакционную способность двойной связи. Ненасыщенная группа (—CN в приведенном ниже примере) заканчивает построение новой двойной связи в продукте. Это означает, что ненасыщенная группа диенофила остается вблизи образующейся двойной связи в диеновом фрагменте.



предпочтительнее, чем

В случае образования бицикло[2,2,1]гептенового производного этот заместитель в продукте находится в *эндо*-положении.

эндо-аддукт

эндо-аддукт может быть изображен и таким образом

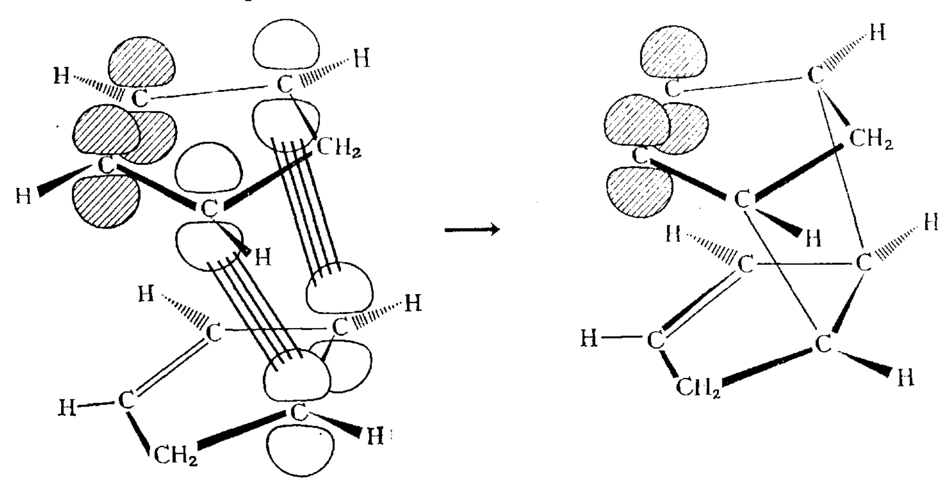
7. Может ли, по вашему мнению, винилацетилен $H_2C{=}CH{-}C{\equiv}CH$ быть диеном в реакции Дильса — Альдера? Объясните ваш ответ.

Все эти стереохимические особенности, так же как и обратимость реакции Дильса — Альдера, проиллюстрированы ниже на примере циклодимеризации циклопентадиена в «дициклопентадиен» и термическом расщеплении последнего до исходного вещества. В этом случае одно соединение выступает и как диен, и как диенофил (см. задачу 35 в гл. 13).

Суммарная реакция:

2 1,3-циклопентадиен $\underset{150^\circ C}{\overset{30^\circ C}{\rightleftarrows}}$ дициклопентадиен

Перекрывание орбиталей:



В приведенном выше изображении перекрывание заштрихованных *p*-орбиталей приводит к образованию новой двойной связи в продукте реакции. Двойная связь, нарисованная как С=С, присутствует и в исходном диенофиле, и в продукте реакции.

Поскольку при 30 °С 1,3-циклопентадиен димеризуется, в продаже не бывает мономера 1,3-циклопентадиена. Вместо него продается дициклопентадиен, который можно расщепить до мономера путем нагревания. Чистый 1,3-циклопентадиен отгоняется из реакционной смеси при 42 °С и может храниться сколь угодно долго при —78 °С *.

Если 1,3-циклопентадиен нагревать до ~200 °С, димер взаимодействует с мономером и получается тример. В этом случае димер выступает в роли диенофила.

диенофил + диен → тример-1,3-циклопентадиена

При повышенных температурах реакция Дильса — Альдера продолжается как *процесс полимеризации*. Конечным продуктом является воскообразное твердое вещество, поли-(1,3-циклопентадиен).

поли-(1,3-циклопентадиен)

При достаточно высоких температурах этот полимер будет деполимеризоваться до 1,3-циклопентадиена.

---

* Этот интересный процесс описан Моффитом: Organic Synthesis, Collected Volume 4, 238 (1963).

8. Тример 1,3-циклопентадиена может окисляться 2 молями перманганата с образованием тетрола:

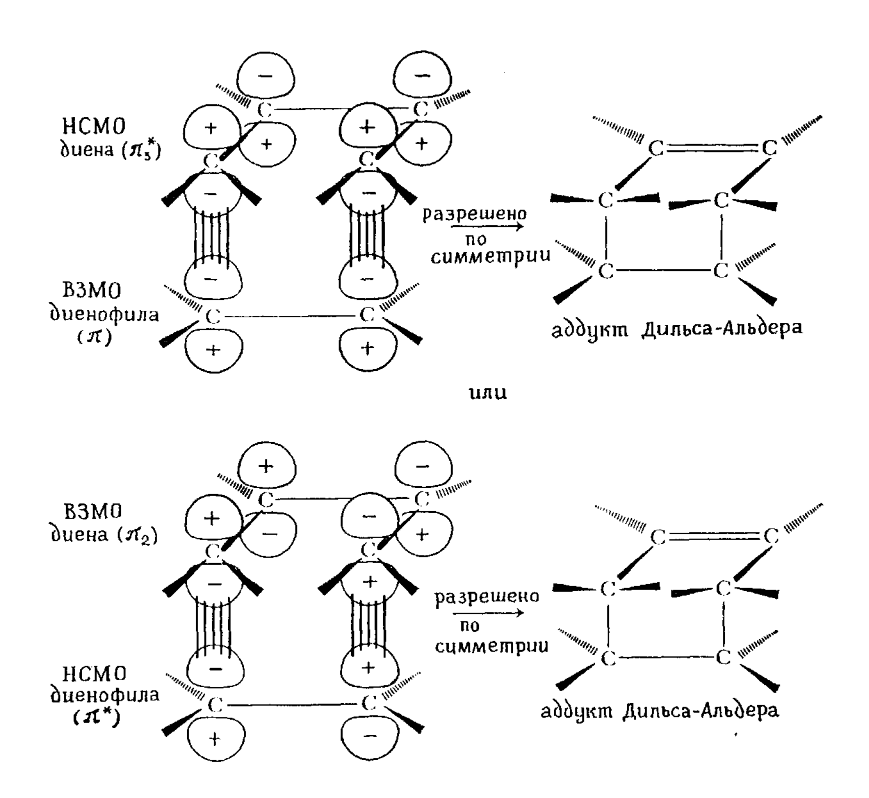
тетрол, полученный из три-(1,3-циклопентадиена)

а) Считая, что гидроксилирование каждой двойной связи происходит исключительно с образованием *цис*-замещенных производных (супраповерхностно), определите число возможных тетролов три-(1,3-циклопентадиена).

б) Можно ли полагать, что любой из полученных тетролов при нагревании даст 1,3-циклопентадиен? Объясните ваш ответ.

9. Будет ли продукт полного гидрирования три-(1,3-циклопентадиена) оптически активным? Объясните.

Реакция Дильса — Альдера относится к числу реакций, инициируемых нагреванием. Ее высокая стереоспецифичность обусловлена уже тем, что это согласованный процесс. И мы можем объяснить с помощью метода молекулярных орбиталей, почему [4+2]-циклоприсоединение является согласованным, разрешенным по симметрии процессом.



Как и в случае [2+2]-циклоприсоединения, исследуем комбинации ВЗМО одной молекулы с НСМО другой молекулы. *Безразлично, будет ли это НСМО диена или диенофила*, поскольку, как показано выше, любая комби-

пация (НСМО диена и ВЗМО диенофила или ВЗМО диена и НСМО диенофила) разрешена по симметрии и приводит к связыванию. Другими словами, термическое циклоприсоединение в любом случае будет иметь низкую энергию активации.

В заключение необходимо отметить, что реакции циклоприсоединения, в которых участвуют $4n$ π-электронов, ускоряются при облучении, но не при нагревании. Напротив, реакции циклоприсоединения, в которых общее число π-электронов равно $(4n + 2)$, легко проходят при нагревании, но не ускоряются облучением.

В этой главе мы рассмотрели два основных достижения органической химии. Одно из них, правила Вудварда — Гофмана, совершенно новое, является большим теоретическим достижением. Другое, известная уже реакция Дильса — Альдера, более старое достижение, не уступает первому по своей практической ценности. Интересно отметить, что и Р. В. Вудвард и О. Дильс и К. Альдер являются лауреатами Нобелевской премии в области химии. Вудвард получил Нобелевскую премию в 1965 г. за «органический синтез», а Дильс и Альдер были удостоены этой премии в 1950 г. за «разработку диенового синтеза». Данные авторы, безусловно, заслужили эту высокую награду.

14.4. СИГМАТРОПНЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ

Существуют реакции, в которых происходит перемещение группы от одного атома в молекуле к другому атому в той же молекуле. Эти реакции обычно сопровождаются и другими изменениями в молекуле, например перемещением двойной связи. В качестве мигрирующей группы чаще всего выступает протон, алкильная или арильная группа. Два типичных примера таких реакций приведены ниже. Стрелками показано перемещение электронов, приводящее к конечному продукту.

А. [схема: перегруппировка с миграцией группы R, C=C–C(R) → C(R)–C=C]

Б. [схема: перегруппировка с миграцией группы R через шестичленное переходное состояние]

Реакции этого общего типа являются примерами **сигматропных перегруппировок.** На тип перегруппировок указывают цифры, заключенные в квадратные скобки и разделенные запятой. Например, [1,3]-сигматропная перегруппировка, [1,5]-сигматропная перегруппировка и [3,3]-сигматропная перегруппировка. Вторая цифра в квадратных скобках — номер атома углерода, к которому переходит мигрирующая группа. Последний называется *концом миграции.* Первая цифра в квадратных скобках — номер атома углерода мигрирующей группы, которым она связывается с концом миграции.

В этой схеме и мигрирующая группа и весь скелет пронумерованы, начиная со связи, которая соединяет их вместе в исходном соединении.

[1,3]-сигматропная перегруппировка

[1,5]-сигматропная перегруппировка

[3,3]-сигматропная перегруппировка

МЕХАНИЗМ [1,3]-ГИДРИДНОГО СДВИГА. Эти сигматропные сдвиги можно объяснить с различной степенью сложности. Мы сделаем простое допущение. Предположим, что связь между мигрирующей группой и скелетом рвется гомолитически, что приводит к образованию двух свободных радикалов.

условная первая стадия

Нам известно, что эти реакции являются согласованными. Поэтому связь не может рваться так, как мы условились. Это допущение сделано нами для того, чтобы с помощью простой концепции молекулярных орбиталей объяснить эту перегруппировку.

В активированном комплексе, образующемся при перегруппировке, имеет место перекрывание ВЗМО фрагментов молекулы. Представим, что ВЗМО каждого фрагмента содержит один электрон. Тогда между двумя ВЗМО будет пара электронов (т. е. связь).

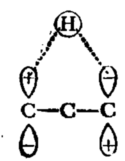
Изобразим перемещение мигрирующей группы от одного конца аллильного радикала к другому:

По характеру этого перемещения мы узнаем знаки орбиталей обоих концов аллильной системы. Простой аллильный радикал имеет следующую ВЗМО:

ВЗМО аллильного радикала (π_2)

В процессе миграции мигрирующая группа будет одновременно взаимодействовать с *обоими концами* аллильной системы.

Если мигрирует протон, то он должен взаимодействовать с двумя долями разных орбиталей, но одинакового знака. Следовательно, [1,3]-миграция, показанная ниже, не разрешена. Она запрещена по симметрии потому, что водороду пришлось бы взаимодействовать с долями, имеющими различные знаки.



супраповерхностный процесс, [1,3]-миграция H запрещена по симметрии

В то время как супраповерхностная [1,3]-миграция водорода запрещена, антараповерхностная миграция разрешена по симметрии. В активированном комплексе водород взаимодействует с долями, имеющими одинаковые знаки.

C—C—C H

антараповерхностный процесс, [1,3]-миграция H разрешена по симметрии

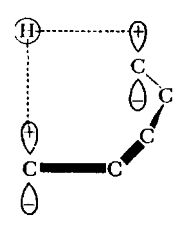
Хотя антараповерхностная миграция и разрешена по симметрии, она обычно не наблюдается. Причина состоит в том, что геометрия системы мешает протеканию согласованного процесса. Уж слишком трудно сместить π-систему так, чтобы водород подошел с противоположной стороны к концу миграции и при этом все еще имела бы место делокализация π-электронов. Поэтому не удивительно, что [1,3]-сигматропный сдвиг водорода не известен.

МЕХАНИЗМ [1,5]-ГИДРИДНОГО СДВИГА. ВЗМО аллильного радикала, содержащего две сопряженные двойные связи, показана ниже:

C—C—C—C—C

узел

В этой более протяженной электронной системе доли с одинаковым знаком находятся с одной и той же стороны молекулы на обоих концах π-системы. Поэтому супраповерхностная [1,5]-миграция водорода разрешена по симметрии. Поскольку геометрия молекулы не препятствует этой миграции, [1,5]-сигматропные перегруппировки, во-первых, хорошо известны и, во-вторых, протекают как супраповерхностные процессы.



супраповерхностный процесс, [1,5]-миграция водорода разрешена по симметрии

Вот частный пример [1,5]-сигматропного сдвига водорода:

$$CH_3{-}CH{=}CH{-}CH{=}CD_2 \xrightarrow{\text{нагревание}} CH_2{=}CH{-}CH{=}CH{-}CHD_2$$

СИГМАТРОПНЫЙ СДВИГ УГЛЕРОДНЫХ ФРАГМЕНТОВ. Как мы уже упоминали, по согласованному механизму могут мигрировать и алкильные (или арильные) группы. Обсуждение миграции алкильной группы осложняется таким дополнительным фактором, как стереохимия самой мигрирующей группы. Не вдаваясь в молекулярно-орбитальные аргументы, мы просто познакомим вас с результатами, которые были предсказаны теорией и подтверждены экспериментально.

Если мигрирующая группа связана с углеродным скелетом хиральным атомом углерода, то 1) [1,3]-супраповерхностная миграция группы протекает с обращением конфигурации хирального центра и 2) [1,5]-супраповерхностная миграция группы протекает с сохранением конфигурации хирального центра.

Примеры этих двух стереохимических типов превращений приведены ниже:

$$\text{C}(a)(b)(c){-}CH_2{-}\underset{\text{H}}{C}{=}CH_2 \xrightarrow[\text{обращение конфигурации}]{[1,3]} CH_2{=}\underset{\text{H}}{C}{-}CH_2{-}\text{C}(a)(b)(c)$$

$$\text{C}(a)(b)(c){-}H_2C{-}\underset{\text{H}}{C}{=}\underset{\text{H}}{C}{-}\underset{\text{H}}{C}{=}CH_2 \xrightarrow[\text{сохранение конфигурации}]{[1,5]} CH_2{=}\underset{\text{H}}{C}{-}\underset{\text{H}}{C}{=}\underset{\text{H}}{C}{-}CH_2{-}\text{C}(a)(b)(c)$$

ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ

Антараповерхностный процесс. Процесс, в котором связи образуются или разрываются с противоположных сторон π-связи. В настоящей главе мы не рассматривали подобных реакций. Присоединение хлора по двойной связи в *транс*-положение не является антараповерхностным, иначе эта реакция относилась бы к согласованным процессам.

Дисротаторное вращение. Вращение двух связей в противоположных направлениях: одна связь — по часовой стрелке, другая — против часовой стрелки.

M N O P → N M O P **дисротаторное вращение**

Конротаторное вращение. Вращение двух связей в одном и том же направлении, т. е. или по часовой стрелке или против часовой стрелки:

M N O P → N M P O **конротаторное вращение**

Реакции, запрещенные по симметрии. Реакции, которые не могут протекать как согласованный процесс при данных условиях (например, при облучении). Для таких реакций характерно образование классических промежуточных продуктов (часто радикалов). Эти реакции, как правило, имеют высокую энергию активации.

Реакции, разрешенные по симметрии. Реакции, протекающие как согласованные процессы, в которых не образуются радикальные или ионные промежуточные частицы. Эти реакции могут быть инициированы термически или фотохимически.

Супраповерхностный процесс. Процесс, в котором одновременно образуются (или разрываются) связи с одной и той же стороны π-связи. Примером может служить реакция Дильса — Альдера.

Термически разрешенные реакции. Согласованные реакции, имеющие сравнительно низкую энергию активации при термическом инициировании. Примером может служить реакция Дильса — Альдера.

Фотохимически разрешенные реакции. Согласованные реакции с низкой энергией активации, инициируемые облучением:

фотохимически разрешенная реакция

Циклоприсоединение. Реакция, в которой две ненасыщенные молекулы образуют циклическое соединение. В процессе реакции π-связи преобразуются в σ-связи и возникают новые π-связи. Классическим примером согласованного процесса служит реакция Дильса — Альдера, используемая в синтезе циклогексенов и подобных систем. Реакция Дильса — Альдера разрешена термически (см. выше).

реакция Дильса—Альдера (реакция циклоприсоединения)

Электроциклические реакции. Превращение сопряженного полиненасыщенного соединения в изомерное циклическое соединение. Связь, замыкающая цикл, образуется между двумя концами сопряженной системы исходного соединения.

электроциклическая реакция

ЗАДАЧИ

10. Какие продукты образуются в результате реакции Дильса — Альдера 1,3-бутадиена со следующими соединениями:

а) этилен
б) акрилонитрил
в) бензохинон
г) этилакрилат
д) малеиновый ангидрид
е) тетрацианэтилен
ж) кротоновый альдегид

11. Каково ваше мнение: будет ли реакция А иметь более низкую энергию активации по сравнению с реакцией Б? Объясните ваш ответ.

А + ═ —нагревание→

Б + ═ —свет→

12. Объясните бóльшую реакционную способность циклопентадиена по сравнению с (2E, 4E)-2,4-гексадиеном, используемых в качестве диенов в реакции Дильса — Альдера.

13. Можно ли сделать какие-либо выводы для понимания механизма реакции Дильса — Альдера из следующих реакций:

А (диен) + H, CO_2CH_3 / H, CO_2CH_3 → (циклогексен: H, CO_2CH_3; H, CO_2CH_3)

Б (диен) + H, CO_2CH_3 / CH_3O_2C, H → (циклогексен: CO_2CH_3, H; H, CO_2CH_3)

14. Предскажите структуру 2,4-гептадиена, получаемого в результате термического раскрытия кольца *цис*-3-этил-4-метилциклобутена.

15. Взаимодействие соединения **А** с 1,3-циклопентадиеном в присутствии основания приводит к образованию продуктов **Б** и **В**. Объясните их образование.

А (O, Br) **Б** (O) **В** (O)

16. Термическая циклизация **А**, **Б** и **В** (даны ниже) подчиняется правилам Вудварда — Гофмана. Предскажите структуру диметилциклооктатриена для каждого случая. (*Указание*: две из написанных структур дадут один и тот же продукт.)

А (H, H) Б (H, H) В (H, H)

17. Предскажите продукты фотохимической циклизации соединений **А**, **Б** и **В** в задаче 16.

18. Имеется ли что-нибудь общее у следующих реакций?

2 (O) → (O, O) + (O, O)

(CO_2H, CO_2H) → (CO_2H, CO_2H)

(O, O) → (O, O)

19. Какие из указанных реакций будут ускоряться при нагревании, а какие — при облучении? Объясните.

а)

б) + $(NC)_2C{=}C(CN)_2$ →

NC NC NC NC N CO_2CH_3

N CO_2CH_3

в) + →

O O

г) → H H

20. Взаимопревращение, показанное ниже, может быть объяснено как следствие *внутри*молекулярной реакции Дильса — Альдера и *ретро*реакции (или обратной реакции) Дильса — Альдера. Предложите схему такой изомеризации.

D ⇄ D

21. Взаимопревращение, показанное ниже, является одним из примеров **перегруппировки Коупа**, в процессе которой первоначальная диаллильная система превращается в новую диаллильную систему. Предложите механизм «без механизма» для такой перегруппировки. Как можно проверить реальность механизма А (кстати, он основан на *ложных предпосылках*)?

300 °C

перегруппировка Коупа

механизм А

22. Термические реакции [2 + 2]-циклоприсоединения протекают при повышенных температурах. Однако в отличие от [4 + 2]-циклоприсоединения считают, что они протекают в две стадии, т. е. не являются согласованными процессами. На первой стадии образуется бирадикал, на второй происходит циклизация. Если возможно образование двух бирадикалов, то более стабильный определяет структуру продукта реакции. Для двух несогласованных реакций, представленных ниже (А и Б), укажите промежуточный бирадикал, который приводит к продукту реакции. (*Указание*: фтор менее стабилизирует радикалы, чем хлор.)

C=C C=C	→	C—C· | C—C·	→	C—C | | C—C	несогласованная реакция
		бирадикал		продукт	

А $2CF_2{=}CCl_2 \xrightarrow{200^\circ C}$ F Cl / F–□–Cl / F–□–Cl / F Cl

Б $CF_2{=}CCl_2 + CH_2{=}CH{-}C_6H_5 \xrightarrow{140^\circ C}$ F Cl / F–□–Cl / H–□–C_6H_5 / H H

23. 7-Дегидрохолестерин превращается (на свету) в витамин D_3, который регулирует метаболизм кальция и предотвращает заболевание *рахитом*. При изучении этого превращения оказалось, что под действием света образуется промежуточный пре-витамин D_3. а) Предположите механизм его образования.

Превращение пре-витамина D_3 в витамин D_3 может быть объяснено с помощью представлений о «реакциях без механизма». б) Предложите механизм такой перегруппировки, в котором бы отсутствовали классические интермедиаты.

15. АРОМАТИЧНОСТЬ

15.1. ВВЕДЕНИЕ

Существует группа соединений, называемых *анnуленами*, с одинаковой простейшей эмпирической формулой C_nH_n. Все эти соединения имеют *циклическое строение* и *высоконенасыщенный характер*. В этот класс углеводородов входят и соединения настолько реакционноспособные, что они существуют мгновения, и соединения, слегка напоминающие алкены, и соединения с крайне малыми величинами теплот сгорания и гидрирования, и соединения с необычными молекулярными спектрами.

[4]-аннулен (циклобутадиен) | [6]-аннулен (бензол) | [8]-аннулен (циклооктатетраен)

Цель этой главы — выявить некоторые факторы, которые обусловливают схожесть во многих отношениях соединений со столь разными физическими и химическими свойствами. В центре наших изысканий будет понятие ароматичности. Для этого понятия существует несколько определений. Мы не будем их перечислять, а постараемся вывести эти определения, пусть иногда и «перекрывающиеся».

Настоящая глава начинается с обсуждения электронного строения молекулы бензола, который является классическим примером ароматического вещества. После обсуждения бензола мы перейдем к рассмотрению *правила Хюккеля* и увидим, как можно применять это правило для решения вопроса о том, является ли структура ароматической. Мы рассмотрим приложение правила Хюккеля к множеству систем, включая аннулены, ионы, полициклические системы и гетероциклы. В заключение мы рассмотрим наиболее обычный экспериментальный метод решения вопроса о том, является ли данное соединение ароматическим. Для более полного усвоения последнего раздела читатель должен быть знаком со ЯМР-спектроскопией (гл. 29).

15.2. БЕНЗОЛ КАК ПРОТОТИП АРОМАТИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ

Еще сравнительно недавно считали, что слишком частые купания вредны для здоровья. Чтобы скрыть явные последствия редких омовений, богатые люди натирали свое тело маслами и эссенциями, которые за их приятные и стойкие запахи назывались ароматическими. Одну из этих ароматических эссенций получали из размолотых бобов ванили, действующим началом кото-

рых был ванилин *. Ванилин по своему строению родствен другому соединению — бензойной кислоте, и именно в подобном родстве можно увидеть первое связующее звено между бензолом и термином «ароматичность».

OH, OCH_3, CHO — ванилин; CO_2H — бензойная кислота

В 1825 г. Майкл Фарадей выделил пахучее вещество при термическом разложении ворвани. Вещество, названное Фарадеем «bicarburet of hydrogen», имело формулу C_6H_6. Вскоре после этого Э. Митчерлих получил то же самое вещество с формулой C_6H_6 разложением бензойной кислоты и назвал его *«бензином»*. Это соединение, называемое теперь *бензолом*, является родоначальником многих душистых веществ, упомянутых выше. Бензол, так же как и все другие структурно родственные ему соединения, стали называть ароматическим углеводородом.

Однако наличие или отсутствие приятного запаха (аромата) — явно недостаточный критерий для суждения о том, есть ли в структуре данного соединения бензольное кольцо.

Действительно, ведь такие душистые вещества, как терпены, никак не связаны с бензолом, а, с другой стороны, многие бензоидные соединения (т. е. соединения, содержащие бензольное кольцо) или вовсе не имеют запаха (из-за малой упругости пара) или пахнут отвратительно благодаря тем или иным заместителям в кольце.

Серьезным аргументом против того, чтобы нюхать все подряд для установления ароматичности того или иного соединения, является недавнее открытие (1977), что бензол вызывает лейкемию. Мы ведь никогда не знаем заранее, является ли данное вещество токсичным. Существует множество методов, с помощью которых можно определять структуру веществ, нюхать же неизвестные (или даже известные) вещества слишком опасно. Старая, и иногда совершенно справедливая пословица химиков-органиков: «Нос узнает» — теперь уже забыта.

БЕНЗОЛ НЕ ЯВЛЯЕТСЯ ОЛЕФИНОМ. Так как насыщенные циклические углеводороды имеют общую формулу C_2H_{2n} (например, циклогексан C_6H_{12}), соединение с формулой C_6H_6 (C_nH_n) является *ненасыщенным*, и можно ожидать, что оно склонно вступать в типичные для алкенов реакции присоединения. Например, можно было бы ожидать, что бензол будет очень быстро реагировать с раствором брома в тетрахлориде углерода. Однако в отсутствие определенных катализаторов бензол инертен к брому, и даже тогда, когда он реагирует с бромом, продуктом реакции не является $C_6H_6Br_6$. *Такая устойчивость бензола и его производных, несмотря на высокую степень ненасыщенности по отношению к брому и другим электрофилам, взаимодействия с которыми являются типичными реакциями алкенов, стала основным способом идентификации (а позднее и определения) ароматических соединений.*

$$C_6H_{10} + Br_2 \xrightarrow[25^\circ C]{CCl_4} C_6H_{10}Br_2$$

поведение, типичное для алкенов

* Большинство применяемого в кулинарии ванилина сейчас получают искусственно — из отходов деревообрабатывающей промышленности.

C_6H_6 + Br_2 $\xrightarrow[25^\circ C]{CCl_4}$ реакция не идет

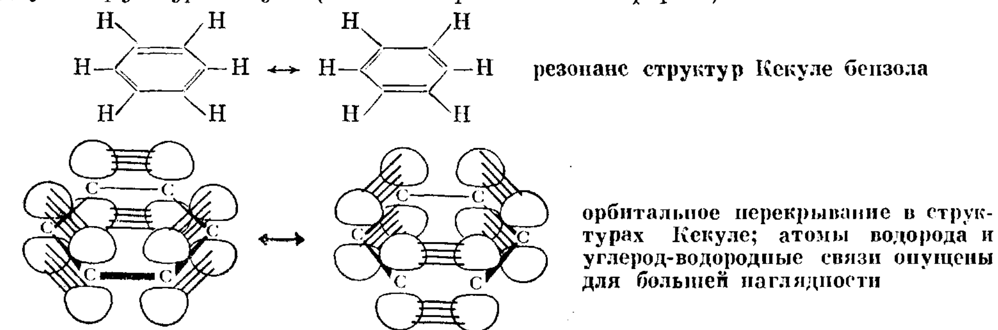
бензол
(т. пл. 5,5° С,
т. кип. 80° С)

Спор о структуре и характере связей в соединении с формулой C_6H_6 длился около 30 лет, и история этого вопроса захватывающе интересна *. Однако мы ограничимся только тем, что укажем на самый выдающийся вклад в эту дискуссию, который внес Кекуле. В 1865 г. он предположил (как оказалось, все же не совсем верно), что бензол представляет собой своеобразное равновесие двух альтернативных структур 1,3,5-циклогексатриенов, **А** и **Б**, приведенных ниже:

А Б В Г

Явный недостаток такого представления состоит в том, что оно предполагает существование двух различных дизамещенных производных бензола с заместителями у соседних атомов — **В** и **Г**. *Однако такая пара изомеров ни разу не была обнаружена!* Более того, никакое истинное равновесие между двумя частицами не должно зачеркивать факта реального существования участвующих в нем частиц. Поэтому любое равновесие между формами **А** и **Б** все же позволяло бы им реагировать как отдельным 1,3,5-циклогексатриенам. Как бы то ни было, инертность бензола по отношению к брому ясно указывает на то, что бензол совершенно отличен от алкенов, в том числе и от «1,3,5-циклогексатриена».

Формулы Кекуле совершенствовались усилиями таких теоретиков, как Коулсон, Ингольд, Полинг и Вейланд, пока наконец не созрело предположение, что бензол — это вовсе не циклогексатриен, хотя структуру для него можно предложить, исходя именно из циклогексатриена. Чтобы это сделать, нужно приложить к молекуле 1,3,5-циклогексатриена некоторую энергию, достаточную для того, чтобы двойные связи удлинились, а простые — укоротились до тех пор, пока все шесть углерод-углеродных связей не станут одной длины. В этом случае в любом из двух возможных эквивалентных вариантов может быть достигнуто максимальное перекрывание параллельных p-орбиталей соседних sp^2-гибридизованных атомов углерода. Таким образом и пришли к изображению молекулы бензола в виде резонансного гибрида двух *структур Кекуле* (основные резонансные формы):



резонанс структур Кекуле бензола

орбитальное перекрывание в структурах Кекуле; атомы водорода и углерод-водородные связи опущены для большей наглядности

* Вам может быть интересной следующая статья: J. Chem. Ed., 35, 21 (1958).

Такое изображение резонанса структур требует того, чтобы все связи углерод — углерод в молекуле бензола были одинаковой длины, причем эта длина должна быть промежуточной между длинами простой и двойной углерод-углеродных связей. И наконец, согласно такому изображению, для наибольшего перекрывания *p*-орбиталей атомов углерода в кольце это кольцо должно быть плоским.

Результаты рентгеноструктурного анализа кристаллического бензола согласуются с этими требованиями. Все длины связей углерод — углерод в молекуле бензола одинаковы (1,39 Å). Такая длина является средней между значениями длин «чисто» простой (~1,54 Å) и «чисто» двойной (~1,34 Å) связей. Все атомы углерода и водорода кольцевой молекулы лежат в одной плоскости. Атомы углерода находятся в углах правильного шестиугольника, углы между связями C—C равны 120°. Углы между связями C—C и C—H также равны 120°. И наконец, все расстояния C—H в молекуле бензола равны 1,09 Å. Все эти данные суммированы в структуре, которую мы приводим ниже.

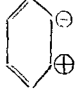
геометрия молекулы бензола; π-связи не изображены для большей наглядности

---

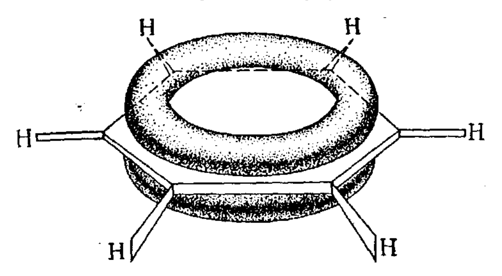
1. Одна из наименее важных резонансных структур бензола называется «бензолом Дьюара». В этой структуре по диаметру кольца находится длинная простая связь.

бензол Дьюара

а) Нарисуйте другие возможные резонансные структуры типа «бензола Дьюара».
б) Можно изобразить и несущественные резонансные структуры бензола с разделенными зарядами. Одна из них показана ниже. Нарисуйте все остальные формы, подобные этой, с одним положительным и одним отрицательным зарядом.



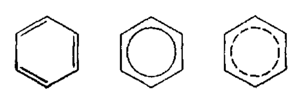
Все связи углерод — углерод в бензоле эквивалентны. Чтобы сделать это более наглядным, гибрид (т. е. реальную молекулу бензола) рисуют иногда в виде рамки из σ-связей, лежащей между двумя «бубликами» π-электронной плотности. (Это помогает подчеркнуть, что π-электронная плотность равномерно распределена по всему кольцу.)



36—0923

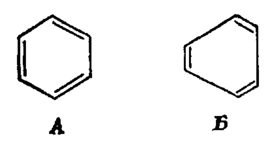
2. Почему следует ожидать, что молекулярный дипольный момент бензола будет равен 0Д?

Как же подходящим образом представить реальный бензол — соединение с шестью эквивалентными атомами углерода, каждый из которых связан с одним атомом водорода и принимает участие в ароматической системе связей? Самый лучший путь, возможно, состоит в том, чтобы написать одну из формул Кекуле и предоставить самому читателю осознать роль резонанса. Другой способ — нарисовать внутри шестиугольника из σ-связей кружок или пунктирный кружок для выражения замкнутой цепи сопряжения из шести π-электронов. В данной книге мы будем применять (там, где это возможно) формулы Кекуле — по причинам, которые мы поясним позднее.

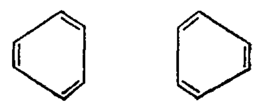

возможные представления молекулы бензола

3. а) Сколько может быть дизамещенных бензолов, отвечающих формуле $C_6H_4X_2$? Нарисуйте их структуры. б) Сколько может быть дизамещенных бензолов, отвечающих формуле C_6H_4XY? Нарисуйте их структуры.

4. Почему две изображенные ниже структуры нельзя считать обычными резонансными структурами?



5. Почему нельзя рассматривать два изображенных ниже 1,3,5-циклогексатриена как резонансные структуры?



ЭНЕРГИЯ РЕЗОНАНСА В МОЛЕКУЛЕ БЕНЗОЛА. В гл. 13 было показано, что разность ~3 ккал/моль между величинами теплот гидрирования 1,3-бутадиена и несопряженных диенов соответствует энергии делокализации π-электронов в 1,3-бутадиене.

При гидрировании 1 моля циклогексена до циклогексана выделяется 28,8 ккал тепла.

$$C_6H_{10} + H_2 \xrightarrow{Pt} C_6H_{12} + 28{,}8\ ккал$$

экспериментальные данные

Теплота гидрирования бензола с его «тремя двойными связями» должна быть в 3 раза больше, т. е. составлять 86,4 ккал/моль.

бензол $+ 3H_2 \xrightarrow[\text{давление}]{Pt}$ циклогексан $+ 86,4$ ккал **предсказано (неверно)**

Однако она равна только 49,8 ккал/моль

бензол $+ 3H_2 \xrightarrow[\text{давление}]{Pt}$ циклогексан $+ 49,8$ ккал **экспериментальные данные**

Это означает, что бензол устойчивее, чем этого можно было ожидать, на 36,6 ккал/моль (86,4—49,8). Эта энергия, которой бензолу «не хватает»,— **энергия резонанса**. Так как это значение получено не расчетами, а экспери-

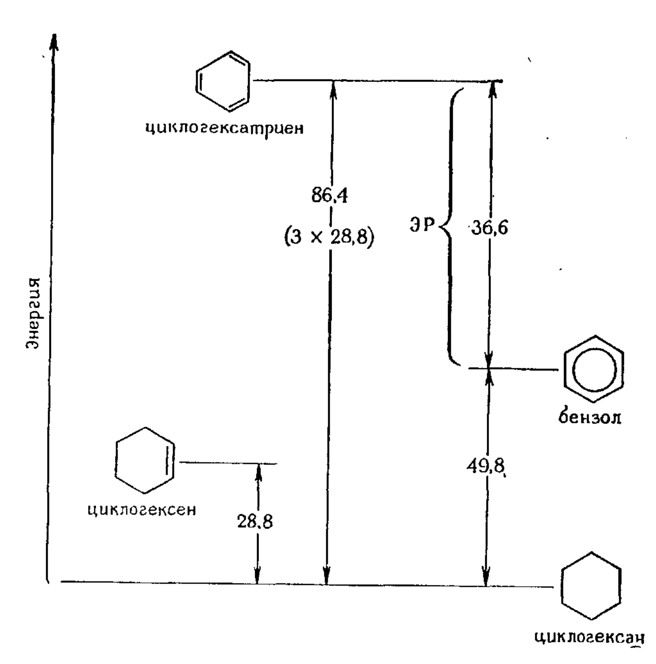


Рис. 15-1. Энергия резонанса (ЭР) бензола, вычисленная на основе теплот гидрирования.
«Циклогексатриен» — гипотетическое соединение, теплота гидрирования которого в 3 раза больше теплоты гидрирования циклогексена. Все значения приведены в ккал/моль.

ментальным путем, то его еще называют **эмпирической энергией резонанса** бензола. Величины теплот гидрирования различных соединений приведены на рис. 15-1.

Не следует отождествлять эмпирическую энергию резонанса бензола со стабилизацией, которую дает делокализация π-электронов. На самом

деле делокализация π-электронов может обеспечить стабилизацию бензола на 60 ккал/моль. *Откуда берется эта, еще большая, величина?*

Нужно помнить, что для превращения 1,3,5-циклогексатриена в соединение без делокализации π-электронов, т. е. просто с равными длинами всех углерод-углеродных связей, также требуется энергия (рис. 15-2). Таким образом, стабилизация, обусловленная делокализацией, равна энергии резонанса плюс энергия, требующаяся для деформации связей 1,3,5-циклогек-

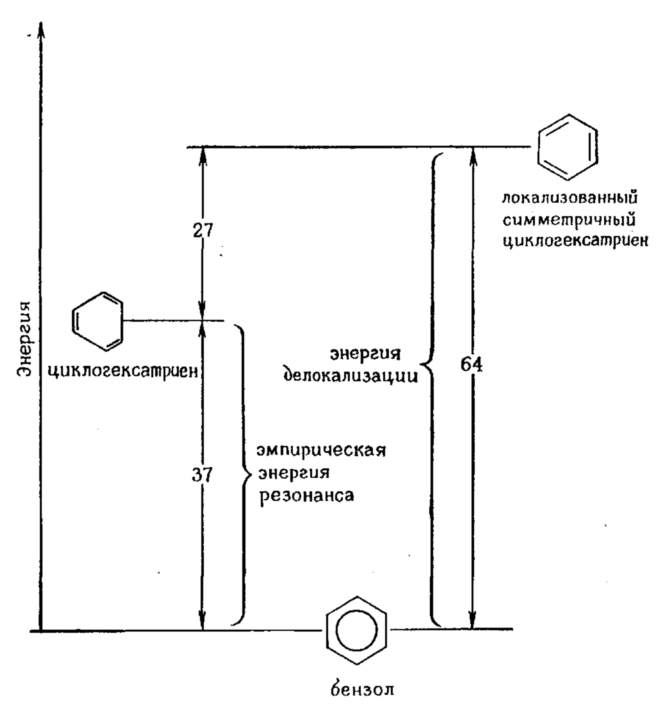


Рис. 15-2. Энергия делокализации молекулы бензола.

Все разности энергий даны в ккал/моль. Из трех изображенных структур только *бензол* является реальной молекулой.

сатриена и превращения его в симметричную структуру. Расчеты показывают, что на это нужно около 27 ккал/моль.

Таким образом, энергия, высвобождающаяся при переходе электронов в гипотетическом соединении с геометрией бензола *из* локализованного в делокализованное состояние, равна 27 + 37, т. е. 64 ккал/моль. Эта величина получила название *вертикальной* энергии резонанса или **энергии делокализации.** Соотношение между эмпирической энергией резонанса и энергией резонанса бензола показано на рис. 15-2.

Говорим ли мы об энергии резонанса или об энергии делокализации, несомненно, что бензол в невозбужденном состоянии обладает гораздо меньшим запасом энергии, чем ожидалось. Этот тип стабилизации называется *термодинамической устойчивостью.*

Термин «устойчивость» применяется также для передачи степени легкости, с которой соединение вступает в ту или иную реакцию. Такая устойчивость называется *кинетической устойчивостью*, и она связана с величиной барьера активации для данной реакции: чем больше кинетическая устойчивость, тем больше энергия активации и меньше скорость реакции.

«Ароматичность» можно определить и с точки зрения кинетической устойчивости. Например, мы могли бы сказать, что ароматические соединения (подобные бензолу) реагируют очень медленно или вообще не реагируют с реа-

гентами, которые быстро взаимодействуют с алкенами. Это одно из старейших определений ароматичности. Однако оно не совсем удовлетворительно, а почему — вы поймете из последующих разделов главы.

Гораздо более удовлетворительное определение можно вывести на основании термодинамической устойчивости. Самое приемлемое и простое определение ароматичности — *необычно низкая энергия невозбужденного состояния, вызванная делокализацией π-электронов.*

СОПРЯЖЕНИЕ И ДЕЛОКАЛИЗАЦИЯ. Прежде чем перейти к обсуждению молекулярных орбиталей, необходимо четко усвоить различие между *сопряженными* и *делокализованными* двойными связями. (Термин *сопряженная система* означает лишь, что в молекуле имеется цепь *чередующихся* простых и двойных связей —C=C—C=C—; этот термин не говорит о распределении π-электронной плотности внутри такой структурной единицы.) «Делокализованный» означает, что π-электронная плотность не локализована между двумя соседними *p*-орбиталями, но распределена по всей π-орбитальной системе. Например, хотя оба изображенных ниже фрагмента являются сопряженными, делокализация возможна только во втором фрагменте, ибо только в нем она позволена конформацией вокруг центральной простой связи.

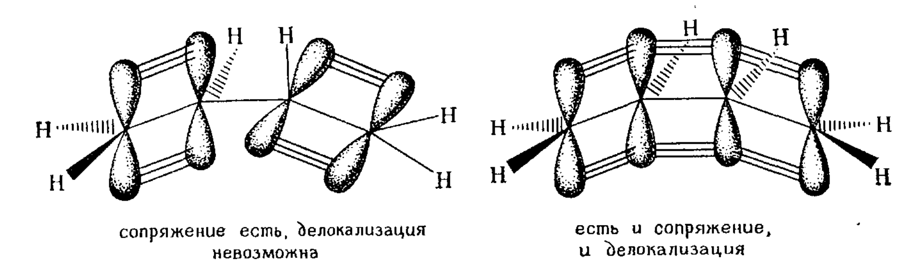


СХЕМА МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ БЕНЗОЛА. Нарисовать схему молекулярных орбиталей бензола совсем нетрудно. Сначала изобразим остов из шести углерод-углеродных σ-связей и шести σ-связей углерод — водород.

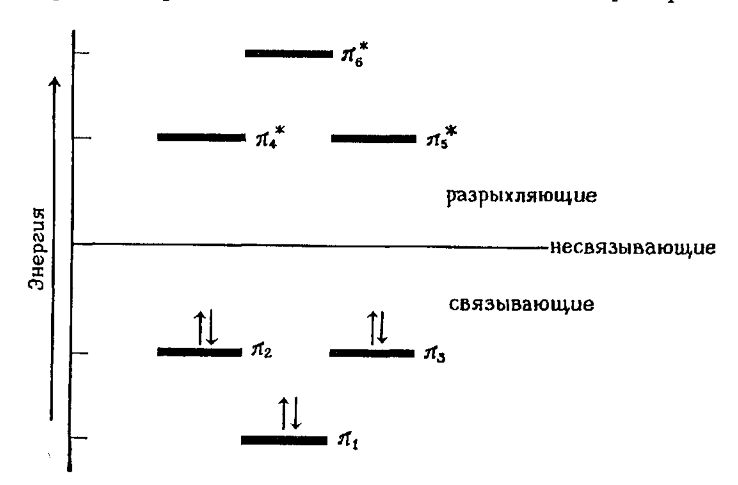


Рис. 15-3. π-Молекулярные орбитали бензола.
Молекулярные орбитали π_1, π_2, π_3 — связывающие, π_4^*, π_5^*, π_6^* — разрыхляющие.

Каждый атом углерода находится в sp^2-гибридизованном состоянии и, значит, имеет *p*-орбиталь, перпендикулярную плоскости молекулы. Эти шесть *p*-орбиталей комбинируются с образованием шести молекулярных орбиталей:

три из них связывающие, а три — разрыхляющие. Относительные энергии этих шести молекулярных орбиталей показаны на рис. 15-3.

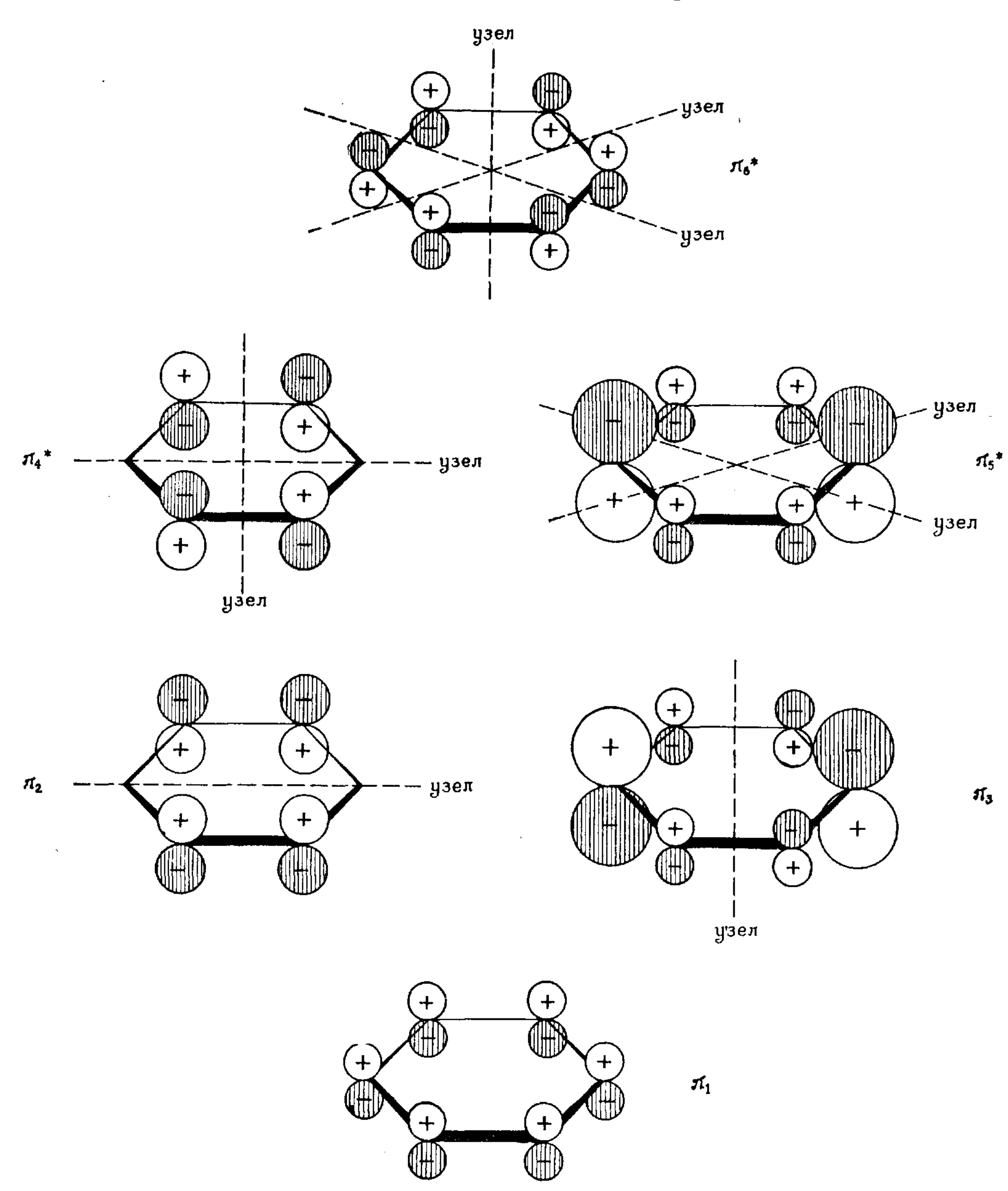


Рис. 15-4. π-Молекулярные орбитали бензола.

Для большей ясности все области отрицательной электронной плотности заштрихованы. Узлы появляются тогда, когда соседние области имеют различные знаки. Молекулярная орбиталь с наиболее низкой энергией (самая устойчивая) — это π_1. На орбитали π_1 нет узлов между атомами углерода. Все взаимодействия между атомами углерода на орбитали π_1 связывающие. Молекулярная орбиталь с наиболее высокой энергией — π_6^*. На этой орбитали между каждыми двумя соседними атомами углерода находится узел. Форму различных молекулярных орбиталей можно представить себе как взаимодействие долей с одинаковыми знаками.

Более детально молекулярные орбитали изображены на рис. 15-4. Молекулярная орбиталь с самой низкой энергией, π_1-орбиталь, не имеет узлов. Она содержит все шесть p-орбиталей, перекрывающихся по кольцу. За ней

следуют орбитали с более высокой энергией — π_2 и π_3. Они обладают одинаковыми энергиями и имеют по одному узлу. Узел на орбитали π_2 перпендикулярен узлу на орбитали π_3. Все эти три орбитали (π_1, π_2 и π_3) — связывающие молекулярные орбитали. Так как в молекуле бензола шесть π-электронов, то каждая из этих трех орбиталей полностью заполнена.

Три молекулярные орбитали с еще более высокой энергией — π_4^*, π_5^* и π_6^*. В молекуле бензола эти три орбитали пустуют. Орбитали π_4^* и π_5^* обладают одинаковой энергией.

Молекулярные орбитали бензола можно представить себе как бы расположенными на четырех главных уровнях с номерами 0, 1, 2 и 3. Это означает, что мы можем представить себе в молекуле бензола четыре *уровня* для π-молекулярных орбиталей (аналогично уровням для электронов в атоме). Из предыдущих курсов химии вы можете вспомнить, что об элементах, подобных благородным газам (например, Ne), говорят, что они устойчивы, потому что в их атомах заполнены все орбитальные уровни. Примерно то же мы можем сказать и о бензоле. Стабильность молекулы бензола мы можем отнести за счет его полностью заполненных 0-го и 1-го уровней.

Обычно утверждают, что устойчивость бензола объясняется тем, что в нем под плоскостью молекулы и над ней располагаются два тора π-электронной плотности. Такая картина хорошо согласуется с резонансным рассмотрением молекулы бензола, при котором все шесть π-электронов «двигаются» согласованно. Схема молекулярных орбиталей, напротив, показывает, что лишь орбиталь π_1 полностью охватывает все шесть атомов углерода. Эти расходящиеся на первый взгляд представления можно примирить, если рассматривать две верхние связывающие орбитали бензола вместе с орбиталью π_1. В конце концов *общая* симметрия занятых молекулярных орбиталей бензола делает распределение электронной плотности между различными атомами углерода равномерным.

---

6. Бифенил $C_6H_5—C_6H_5$ обладает энергией резонанса 71 ккал/моль. а) Нарисуйте схему атомных орбиталей бифенила. б) Каковы его важнейшие резонансные структуры? в) *Рассчитайте* теплоту гидрирования бифенила.

15.3. АННУЛЕНЫ И ПРАВИЛО ХЮККЕЛЯ

Можно было бы предположить, что любое соединение, для которого можно написать несколько подходящих резонансных структур, является ароматическим. Ничего подобного! Повышенной термодинамической стабильностью могут обладать только такие структуры, которые содержат 2, 6, 10, . . . (т. е. $4n + 2$, где n — целое число) π-электронов. Это **правило Хюккеля:** *повышенной термодинамической стабильностью могут обладать только такие моноциклические карбоциклы, которые имеют плоское строение и содержат в замкнутой системе сопряжения* ($4n + 2$) *π-электронов.* Из правила Хюккеля вытекает, что [2]-, [6]-, [10]-, . . . аннулены должны быть ароматическими. Размер ароматических аннуленов теоретически ограничивается 22 или 26 звеньями.

Простого циклического незаряженного углеводорода, соответствующего [2]-аннулену, не существует. Так как [2]-аннулен имел бы молекулярную формулу C_2H_2, он содержал бы только два атома углерода, а этого недостаточно для образования цикла. (Простейший цикл содержит три атома углерода.) На самом деле формула C_2H_2 соответствует ацетилену! Поэтому простейшим ароматическим углеводородом является [6]-аннулен. [6]-Аннулен — бензол — соединение, отвечающее любому определению ароматичности. Поэтому шесть π-электронов молекулы бензола называют **ароматическим секстетом.** Сле-

дующим ароматическим аннуленом должен был бы быть [10]-аннулен. У него $(4n + 2)$ π-электронов (где $n = 2$). Однако [10]-аннулен — чрезвычайно реакционноспособное соединение, и оно может и не быть ароматическим, так как пространственные затруднения делают молекулу [10]-аннулена неплоской. При этом главные оси p-орбиталей перестают быть параллельными, и 10 π-электронов молекулы не могут поэтому полностью делокализоваться. Тем не менее ароматичность [14]-, [18]- и [22]-аннуленов была доказана на основании данных ЯМР (о применении ЯМР для доказательства ароматичности будет рассказано в последнем разделе этой главы).

[10]-аннулен [14]-аннулен [18]-аннулен

Более точные расчеты показывают, что аннулены, содержащие $4n$ π-электронов, существенно *дестабилизируются* при их делокализации; такие электронные системы получили название *антиароматических*. Циклобутадиен ([4]-аннулен) — очень реакционноспособная молекула. Он был впервые выделен в 1973 г. с помощью особой техники. То, что циклобутадиен трудно получить (и что он так нестабилен), легко предположить, так как молекула циклобутадиена обладает большой энергией напряжения, но тот факт, что циклобутадиен антиароматичен, имеет, возможно, гораздо большее значение.

Прежде чем мы пойдем дальше, необходимо, чтобы вы осознали главное различие между бензолом и другими ароматическими аннуленами. Хотя все они обнаруживают повышенную термодинамическую устойчивость, они сильно различаются. Ароматические аннулены, следующие за бензолом, гораздо более реакционноспособны, чем сам бензол. Фактически с точки зрения *химической реакционной способности* высшие ароматические аннулены крайне нестабильны, и тем не менее они *ароматичны* благодаря потере энергии из-за делокализации электронов.

---

7. Анион бензола $C_6H_5^{\ominus}$ ароматичен, хотя в нем восемь «свободных» электронов. Как это объяснить?

фенил-анион

8. «Дегидробензол ароматичен, хотя и крайне реакционноспособен». а) Почему он ароматичен? б) Почему от него следует ожидать исключительной реакционной способности? в) Могут ли эти явления сосуществовать? Объясните свои ответы.


дегидробензол («бензин»)

9. Для [10]-аннулена можно представить структуру, в которой все двойные связи будут иметь *цис*-конфигурацию. И хотя для бензола такая структура справедлива, для [10]-аннулена ее отвергают. Почему? (Вам может пригодиться модель.)

В недавних исследованиях по применению правила Хюккеля был предложен очень интересный способ ответа на вопрос об ароматичности или неароматичности соединений. Решить, ароматично ли соединение, можно определением энергии *линейной* π-электронной системы и сравнением этой энергии с энергией соответствующей *циклической* π-электронной системы. Если циклизация понижает энергию π-системы, то циклическое соединение относится к ароматическим. Например, мы могли бы сравнить электронную энергию 1,3,5-гексатриена с энергией бензола для того, чтобы решить, ароматичен ли бензол.

```
                                                H
                                                |
                                                C
H     H  H  H  H     H                    H\  /   \\  /H
 \    |  |  |  |    /                       C       C
  C=C—C=C—C=C            и                 ||       |
 /                  \                       C       C
H                    H                    H/  \   //  \H
                                                C
                                                |
                                                H
```

Энергия π-электронов бензола меньше, чем энергия электронов 1,3,5-гексатриена. Это еще одно подтверждение того, что бензол, конечно же, ароматичен. (Обратите внимание на то, что при такой циклизации линейная молекула должна потерять молекулу водорода, чтобы превратиться в циклическую структуру.)

Если циклизация линейной структуры вызывает возрастание π-электронной энергии, то циклическая система является антиароматической. Это можно проиллюстрировать сравнением π-электронных энергий 1,3-бутадиена и циклобутадиена.

```
                                  H     H
H     H  H     H                   \   /
 \    |  |    /                     C=C
  C=C—C=C          и                |  |
 /            \                     C=C
H              H                   /   \
                                  H     H
```

И эксперименты, и вычисления подтверждают, что π-электронная энергия циклобутадиена больше, чем 1,3-бутадиена. Это помогает отнести циклобутадиен к антиароматическим соединениям.

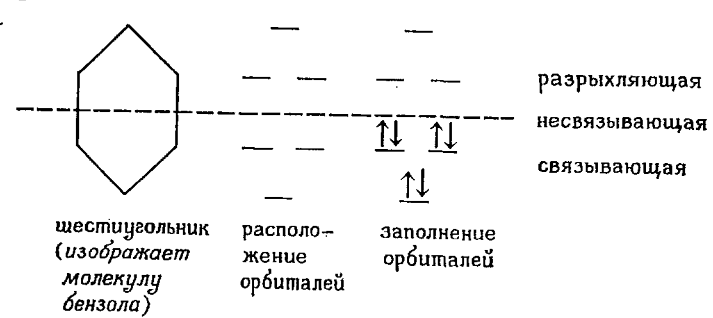
И наконец, если циклизация линейной структуры не вызывает никакого изменения π-электронной энергии, то циклическую структуру называют неароматической.

---

10. Какие линейные структуры можно использовать для вычисления того, ароматичен ли циклооктатетраен?

ПОСТРОЕНИЕ СХЕМЫ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ. Для выяснения относительной энергии молекулярных орбиталей в *плоских* полностью сопряженных электронных системах применяется один простой графический метод. Система представляется правильным многоугольником. Например, бензол будет представлен шестиугольником. Сначала многоугольник располагают вниз одной из вершин. Остальные вершины используются как реперные точки для построения уровней энергии молекулярных орбиталей. Если в многоугольнике две вершины располагаются на одном уровне, то это означает, что на этом энергетическом уровне находятся две молекулярные орбитали. Если применить этот метод к молекуле бензола, то шестиугольник

дает заведомо правильное расположение молекулярных орбиталей — точно такое же их расположение мы уже получали при применении метода молекулярных орбиталей.



Из приведенной выше диаграммы видно, что несвязывающий энергетический уровень проходит через центр шестиугольника. Связывающие молекулярные орбитали лежат ниже этой линии. Так как на уровнях π-электронной энергии располагается шесть электронов, то мы неизбежно получаем правильную схему для молекулы бензола: а) все электроны спарены, б) все связывающие молекулярные орбитали заполнены, в) все разрыхляющие молекулярные орбитали пустуют. Эта схема в точности совпадает с приведенной на рис. 15-2.

Применение этого метода к циклобутадиену приводит к предсказанию для него бирадикального строения.

распределение π-электронов в плоской квадратной молекуле циклобутадиена

Бирадикалы обычно чрезвычайно реакционноспособны. Циклобутадиен проявляет высокую реакционную способность. Он настолько реакционноспособен (и время его жизни столь коротко), что для проведения исследований приходится изолировать молекулу циклобутадиена на инертных матрицах при температуре 35 К или еще более низких. Хотя высокая реакционная способность согласуется с бирадикальной структурой, но есть все же и другие данные, свидетельствующие о том, что циклобутадиен в основном состоянии является диеном, а не бирадикалом. Циклобутадиен, иммобилизованный на матрице при 35 К, имеет геометрию плоского квадрата. Тем не менее для многих производных циклобутадиена характерна, по-видимому, прямоугольная форма. Но как бы то ни было, сейчас не вызывают сомнения два факта: во-первых, то, что циклобутадиен чрезвычайно реакционноспособен и антиароматичен, во-вторых, то, что эта область таит еще много неразгаданных тайн и требует дальнейших исследований.

---

11. Некоторые данные свидетельствуют в пользу существования трех различных дифенилциклобутадиенов (один из них изображен ниже). На какие предположения относительно формы циклобутадиенового кольца наводят эти данные?

H, C_6H_5, C_6H_5, H

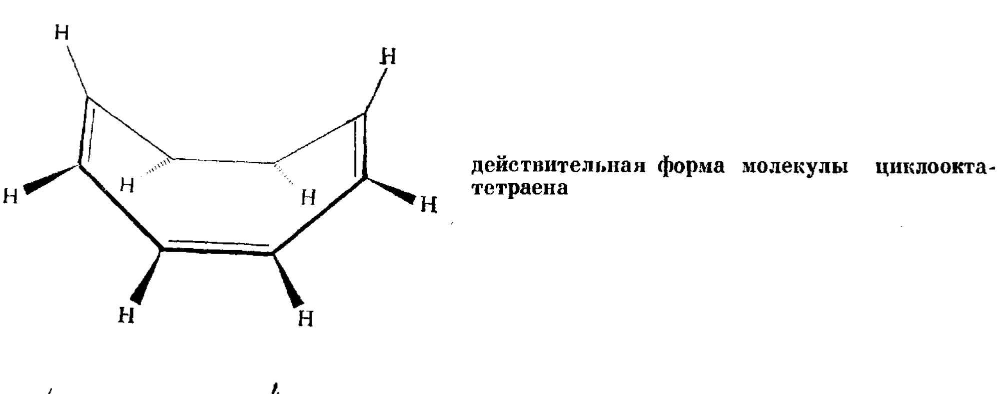
Этот графический метод можно применить для предсказания π-электронной структуры *плоского* циклооктатетраена. Поставив восьмиугольник на одну из вершин, мы получим пять энергетических уровней.

π_8^*
π_6^* π_7^*
π_4 π_5
π_2 π_3
π_1

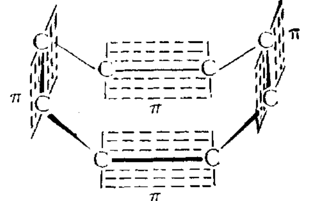
распределение электронов в *плоской* молекуле циклооктатетраена

Так как в молекуле циклооктатетраена всего восемь π-электронов, то целиком заполнить обе внешние (π_4, π_5) π-электронные орбитали они никак не могут. Поэтому мы не должны были бы ожидать, чтобы это (гипотетическое) соединение было ароматическим. Запрет Паули вынуждает нас поместить по одному электрону с одинаковыми спинами на орбитали π_4 и π_5. Это означает, что для плоской молекулы циклооктатетраена в основном состоянии мы предсказываем бирадикальную структуру.

Несмотря на это предсказание, циклооктатетраен ведет себя, как типичный сопряженный алкен. Нет никаких данных о том, что это бирадикал. Причина заключается в том, что эта схема подходит для *плоского* циклооктатетраена, но реальная молекула циклооктатетраена не плоская! Это соединение существует в форме ванны. Поэтому хотя двойные связи в молекуле циклооктатетраена сопряжены, но делокализация π-электронов затруднена из-за того, что *p*-орбитали не параллельны. Если у вас есть набор моделей, постройте модель этой молекулы.



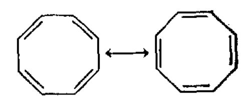
действительная форма молекулы циклооктатетраена



расположение π-орбиталей в циклооктатетраене; короткие вертикальные линии представляют *p*-орбитали; атомы водорода опущены для наглядности

---

12. Для циклооктатетраена можно изобразить две резонансные структуры, подобные тем, что мы рисовали для бензола:



а) Если имеет место такая делокализация, то ожидаете ли вы от циклооктатетраена, что он будет ароматическим, антиароматическим или неароматическим соединением? б) Какую форму должна была бы иметь молекула циклооктатетраена, чтобы могла происходить такая делокализация? в) Рентгеноструктурный анализ показывает, что в циклооктатетраене есть два типа углерод-углеродных связей — с длинами 1,54 и 1,34 Å. Согласуется ли это с резонансом, изображенным выше? Объясните ваш ответ.

15.4. МОЖЕТ ЛИ ИОН БЫТЬ АРОМАТИЧЕСКИМ?

Правило Хюккеля не ограничивает проявление ароматичности только нейтральными частицами. В этом разделе читатель познакомится с некоторыми карбокатионами и карбанионами ароматического строения.

ТРЕХЧЛЕННЫЕ ЦИКЛЫ. Ниже представлена схема синтеза, который приводит к ароматическому соединению — перхлорату трифенилциклопропенилия. Это производное иона циклопропения $C_3H_3^{\oplus}$ — ароматической частицы с $n = 0$. Соль эта достаточно устойчива при хранении. Ее структура была определена рентгеноструктурным анализом, который показал, что все три связи С—С в цикле имеют одинаковую длину. Это согласуется со структурой с сильной делокализацией π-электронов в кольце.

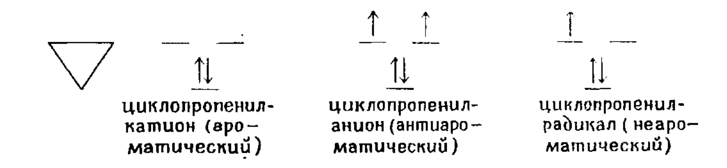
C_6H_5, C_6H_5, O — дифенилциклопропенон $\xrightarrow{C_6H_5MgCl}$ $\xrightarrow{H_2O}$ C_6H_5, C_6H_5, H_5C_6, OH $\xrightarrow{HClO_4}$ C_6H_5, C_6H_5, ⊕, C_6H_5 $ClO_4^{\ominus}$ — перхлорат трифенилциклопропенилия

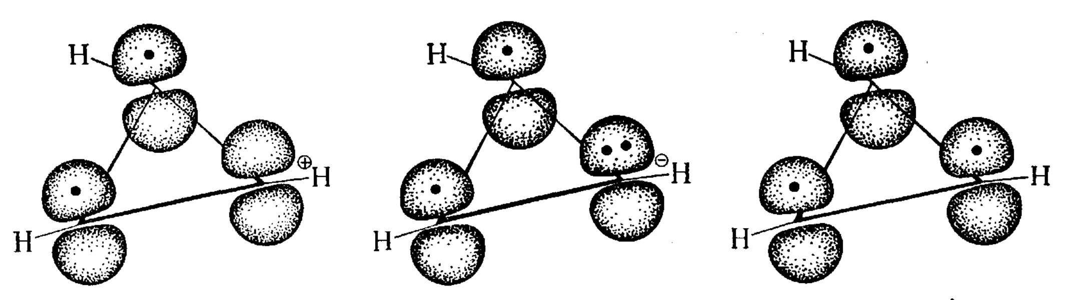
C_6H_5, C_6H_5, ⊕, C_6H_5 ↔ C_6H_5, C_6H_5, ⊕, C_6H_5 ↔ C_6H_5, ⊕, C_6H_5, C_6H_5

C_6H_5, C_6H_5, ⊕, C_6H_5 — здесь кружок представляет два π-электрона

Этому соединению можно противопоставить циклопропенилкарбанион — $4n$ π-электронную систему. Электронная система этого соединения подобна системе циклобутадиена и должна быть антиароматической.

Используем метод, описанный на стр. 569, и построим схемы молекулярных орбиталей трех частиц, содержащих трехчленный цикл.





циклопропенил-катион   циклопропенил-анион   циклопропенил-радикал

Циклопропенил-радикал должен быть неароматическим, поскольку он не обладает набором ни $4n+2$, ни $4n$ π-электронов.

ПЯТИЧЛЕННЫЕ ЦИКЛЫ. У 1,3-циклопентадиена кислотные свойства ($K_a = 10^{-15}$) выражены сильнее чем у ацетилена. В гл. 9 мы объяснили бóльшую кислотность ацетилена по сравнению с этаном тем, что ацетиленид-ион устойчивее этилид-иона ($CH_3CH_2^{\ominus}$). Различие в кислотности 1,3-циклопентадиена и ацетилена можно объяснить тем, что 1,3-циклопентадиенилий-анион ($C_5H_5^{\ominus}$) устойчивее ацетиленид-иона. В этом случае мы объясняем необычайно низкий запас энергии циклопентадиенид-аниона его ароматичностью.

1,3-циклопентадиен + NaH —(1,2-диметоксиэтан)→ $Na^{\oplus}$ 1,3-циклопентадиенид натрия + H_2

резонансные структуры для иона 1,3-циклопентадиенилия

Ион 1,3-циклопентадиенилия ароматичен, потому что содержит замкнутое кольцо из шести π-электронов. Некоторые студенты иногда теряются, когда сталкиваются с ароматическими ионами, потому что в них число π-электронов не равно числу p-орбиталей. Например, в приведенном анионе π-электронов шесть, а p-орбиталей только пять. Однако если вы будете обращать внимание на число π-электронов, а не на число p-орбиталей, то всегда сможете правильно предсказать наличие ароматичности.

На примере 1,3-циклопентадиенилий-аниона можно продемонстрировать опасности, таящиеся в определении ароматичности на основании химической реакционной способности (или при ее отсутствии). Бензол не реагирует с разбавленными кислотами или с раствором брома в тетрахлориде углерода. Было бы соблазнительно использовать эти свойства как тест на ароматичность. Однако 1,3-циклопентадиенилий-анион, хотя он и ароматичен, реагирует с разбавленными кислотами и с бромом. Это и не должно удив-

лять, потому что обе эти реакции отражают анионный характер вступающей в них частицы.

$H_3O^{\oplus}$

Br_2

---

13. Как вы думаете, будет ли циклопентадиенил-катион $C_5H_5^{\oplus}$ ароматичен? Объясните ваш ответ.

СЕМИЧЛЕННЫЕ ЦИКЛЫ. Кислотные свойства 1,3,5-циклогептатриена ($K_a = 10^{-45}$) в противоположность 1,3-циклопентадиену выражены гораздо слабее, чем у ацетилена, несмотря на то, что для циклогептатриенил-аниона можно нарисовать семь резонансных структур. Это объясняется тем, что *ароматичность частицы определяется не числом возможных резонансных структур, а главным образом числом делокализованных π-электронов*. Так как циклогептатриенил-анион содержит 8π-электронов, он неароматичен. Более того, этот *плоский* анион содержит *4n* π-электронов, он антиароматичен и дестабилизируется делокализацией.

основание

1,3,5-циклогептатриен

1,3,5-циклогептатриенил-анион, 4*n* π-электронная система

и т.д.

эта делокализация не происходит

1,3,5-Циклогептатриеновый цикл встречается в некоторых природных продуктах. Один из них — туйевая кислота, антибиотик, выделенный из сердцевины западного красного кедра.

CO_2H

CH_3 CH_3

туйевая кислота

14. Как вы думаете, будет ли циклогептатриенил-анион плоским? Объясните.

15. Циклогептатриен можно получить следующим путем. а) Какое соединение обозначено А? б) Как оно образуется?

$$\text{циклопентадиен} + HC{\equiv}CH \xrightarrow{150^\circ} A \xrightarrow{475^\circ} \text{циклогептатриен}$$

$$A \xrightarrow[Pt]{H_2} \text{бицикло}\,[2,2,1]\,\text{гептан}$$

Тропон, 1,3,5-циклогептатриенон, —довольно сильное основание, дающее соли с такими кислотами, как соляная. Столь необычная основность электронной пары карбонильной группы объясняется стабильностью ароматического катиона, образующегося при протонировании молекулы. В этом катионе 6π-электронов делокализованы на семи *p*-орбиталях.

тропон $\xrightarrow{H^\oplus}$ ↔ ↔ ↔ и т. д.

Было бы ошибкой полагать, что химики занимаются тропоном и его производными только из интереса к ароматическим соединениям. Производные тропона встречаются в природе. Например, 4-изопропилтрополон (β-туйяплицин) был найден в масле формозского кедра.

4-изопропилтрополон

Другое интересное производное трополона, встречающееся в природе, — колхицин. Его можно выделить из крокуса осеннего (*Colchicum autumnale* L., Liliaceae). Он применяется для лечения подагры. Однако еще гораздо более интересной является его способность вызывать деление хромосом *. Например, было найдено, что луковые клетки, подвергшиеся действию колхицина в течение нескольких дней, содержали более тысячи хромосом. Такая способность сделала колхицин чрезвычайно ценным для изучения генетики растений.

колхицин

* Клетки с избыточным числом хромосом называются полиплоидными.

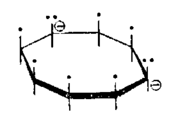
16. В трополоне длины всех углерод-углеродных связей равны 1,40 Å. Экспериментальные данные по теплоте сгорания дают значение энергии сопряжения 20 ккал/моль. Интерпретируйте эти факты в свете теории резонанса и правила Хюккеля.

OH
=O
трополон

ВОСЬМИЧЛЕННЫЕ ЦИКЛЫ. Хотя [10]-аннулен может быть и неароматическим веществом по причинам, которые мы уже обсуждали, моноциклическую систему с 10π-электронами можно получить, исходя из циклооктатетраена. При реакции 1 моля циклооктатетраена с 2 г-атомами калия каждый атом металла отдает молекуле углеводорода электрон, и молекулы циклооктатетраена превращаются в плоские ароматические (10π-электронов) дианионы *.

+ 2K —ДМЭ→ ⟷ ⟷ и т.д.

дианион циклооктатетраена



восемь *p*-орбиталей (вертикальные линии), десять π-электронов

одна из резонансных структур дианиона циклооктатетраена

Ниже изображена схема уровней электронной энергии дианиона циклооктатетраена. Эта схема такая же, как и для плоского циклооктатетраена (стр. 571), *с учетом двух лишних электронов*. Обратите внимание на то, что, имея 10 электронов, мы можем заполнить внешний (т. е. самый высокоэнергетический) уровень π-электронной энергии системы.

—
— —
⇅ ⇅
⇅ ⇅
⇅

модель молекулярных π-орбиталей дианиона циклооктатетраена

15.5. ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Правило Хюккеля применимо и для *полиядерных* углеводородов (т. е. углеводородов с конденсированными кольцами) с непрерывным контуром π-электронной плотности. Так, нафталин можно рассматривать как 10π-элек-

* Эта реакция была открыта и изучена советским ученым Д. Н. Курсановым. — *Прим. перев.*

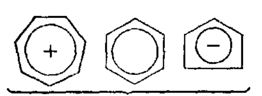
тронную систему, бициклическую относительно углеродного скелета, но моноциклическую относительно распределения π-электронной плотности.

нафталин

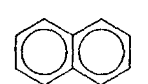
Для молекулы нафталина можно нарисовать три резонансные структуры Кекуле:

А Б Б′

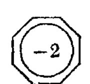
Существование полиядерных ароматических соединений, подобных нафталину, заставляет нас обратить внимание на два важных обстоятельства. Во-первых, ошибочно представлять нафталиновую π-электронную систему в виде двух кружков. В формуле бензола кружок представляет 6π-электронов, а в формуле нафталина — только пять. Чтобы избежать этой путаницы, не следует применять кружок для изображения ароматических систем, кроме тех случаев, когда его значение не вызывает сомнений.



кружок представляет шесть π-электронов



кружок представляет пять π-электронов



кружок представляет десять π-электронов (дианион циклооктатетраена)

Во-вторых, сравнивая ароматические соединения, мы, казалось бы, можем оценить их относительную энергию резонанса, зная число формул Кекуле, которые можно нарисовать для каждого из них. В целом, чем больше число возможных формул Кекуле, тем выше энергия резонанса соединения. Этот подход совершенно закономерно приводит к мысли, что бензол, для которого возможны только две формулы Кекуле, менее резонансно стабилизирован, чем нафталин, для которого возможны три формулы Кекуле (табл. 15-1). Но нафталин вовсе *не* «ароматичнее» бензола, потому что энергия резонанса, приходящаяся на один π-электрон системы, для бензола больше, чем для нафталина.

Азулен, изомер нафталина, — ароматический углеводород голубого цвета (примечательное качество для углеводорода). В его циклической системе содержится 10π-электронов, и, согласно правилу Хюккеля, он ароматичен. О его ароматичности говорит и его плоское геометрическое строение и теплота сгорания, ниже ожидаемой по аддитивной схеме приблизительно на 40 ккал/моль. Дипольные моменты азулена (1,08 Д) и 1-хлоразулена (2,69 Д) заставляют предполагать, что значительный вклад в структуру молекулы азулена вносит «ароматическая составляющая» Б. (Почему?)

Таблица 15-1

Эмпирические значения энергий резонанса ароматических углеводородов

Соединение	Структура [a]	Энергия резонанса, ккал/моль
Бензол		37
Нафталин		61
Антрацен		84
Фенантрен		92

[a] Приведена только одна формула Кекуле.

В структуре Б одно кольцо представлено как ароматический ион тропилия, а другое — как ароматический циклопентадиенилий-карбанион.

А
азулен

в этой формуле каждый кружок представляет пять π-электронов

Б

Антрацен и фенантрен — также ароматические соединения. Они состоят из трех конденсированных бензольных колец и являются структурными изомерами. В антрацене кольца соединены линейно, а в фенантрене — так, что дают ангулярную (нелинейную) молекулу.

антрацен

фенантрен

Коронен — ароматический полициклический углеводород. По правилу Хюккеля, однако, для него следовало бы предсказать антиароматические свойства, так как он содержит 24 ($4n$, где $n = 6$) π-электрона. Этот кажу-

щийся парадокс объясняется следующим образом. π-Электронная система коронена состоит из двух концентрических колец. Внешнее кольцо содержит 18π-электронов ($4n + 2$, где $n = 4$). Внутреннее кольцо содержит 6π-электронов ($4n + 2$, где $n = 1$). Другими словами, коронен можно считать состоящим из двух различных ароматических систем π-электронов:

коронен (атомы „внешнего кольца" обозначены жирными точками)

Есть и другие ароматические полициклические углеводороды сложного строения. Одной из причин интенсивных исследований этих веществ является тот факт, что многие из них являются очень сильными канцерогенами. Будучи нанесены на кожу мышей, эти вещества вызывают эпителиальные опухоли (опухоли кожи, эпителиомы). Много канцерогенных ароматических полициклических соединений присутствует в табачном дыме.

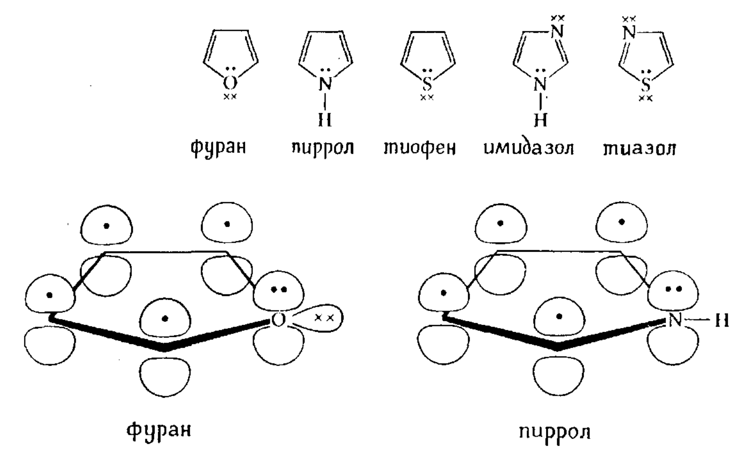
бензо[a]пирен (3,4-*бензпирен*)

дибенз [a, h] антрацен

два канцерогенных углеводорода

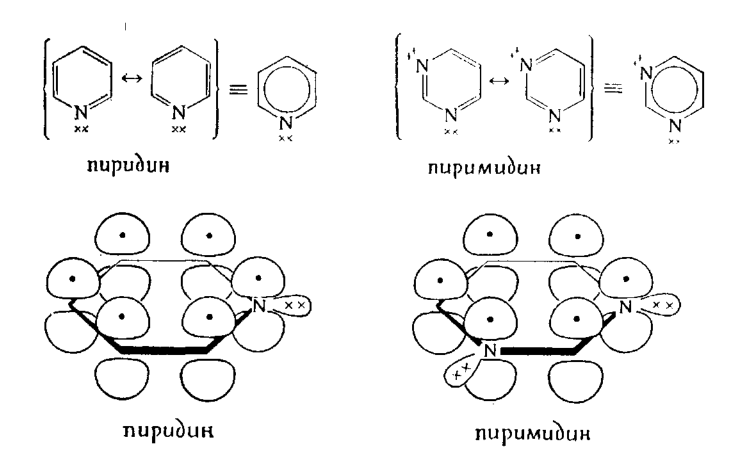
15.6. АРОМАТИЧЕСКИЕ И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Правило Хюккеля, хотя первоначально оно распространялось лишь на карбоциклы, так же хорошо приложимо ко многим гетероциклическим системам. Изображенные ниже молекулы таких ароматических гетероциклических соединений, как фуран, пиррол, тиофен, имидазол и тиазол, имеют плоское строение, и пара электронов на p-орбитали sp^2-гибридизованного гетероатома используется в них для дополнения ароматического секстета. Электроны гетероатома, используемые для дополнения секстета, обозначены точками; их орбитали перпендикулярны плоскости молекулы. Другие (свободные) электронные пары расположены на орбиталях, перпендикулярных π-системе (т. е. лежащих в плоскости молекулы), и они обозначены крестиками.



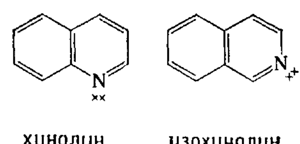
изображение орбиталей (атомы водорода опущены для большей наглядности)

Пиридин и пиримидин — ароматические гетероаналоги бензола. Обратите внимание на то, что свободные электронные пары атомов азота в молекулах пиридина и пиримидина не используются для дополнения до ароматического секстета. Здесь ясно видно различие между пирролом, с одной стороны, и пиридином и пиримидином, с другой.



представление орбиталей (атомы водорода, связанные с углеродными атомами, не изображены для большей наглядности)

Хинолин и изохинолин — ароматические 10π-электронные системы, являющиеся азотными аналогами нафталина.



Пурин — ароматическая 10π-электронная система, состоящая из конденсированных имидазольного и пиримидинового колец. И пурин, и пиримидин встречаются в природе. Они являются чрезвычайно важными ком-

понентами нуклеиновых кислот (ДНК и РНК). Нуклеиновые кислоты необходимы для передачи генетической информации и биосинтеза белков.

пурин

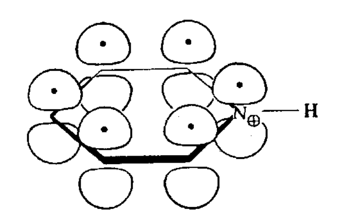
---

17. Обе изображенные ниже структуры — ароматические. Выскажите ваши предположения относительно геометрии этих молекул и их электронного строения.

Некоторые ароматические азотсодержащие гетероциклические соединения могут служить донорами электронной пары (т. е. основаниями), причем ароматичность их при этом не нарушается, так как они отдают кислоте пару электронов, обозначенную крестиками. Другими словами, они отдают ту пару электронов, которая *не* является частью ароматической π-системы. Пиридин, например, реагирует с хлористым водородом с образованием соли — *пиридинийхлорида* (или гидрохлорида пиридина), молекула которой также содержит ароматический секстет электронов.

HCl + пиридин ⇄ пиридинийхлорид $Cl^{\ominus}$

пиридин пиридинийхлорид

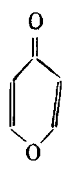


изображениае орбиталей ароматического иона пиридинин

---

18. а) Каков тип гибридизации гетероатомов в молекулах фурана, пиррола, пиридина и пиримидина? б) Каков тип гибридизации атома азота в молекуле пиридинийхлорида?

19. γ-Пирон проявляет более сильные основные свойства, чем ацетон или дивиниловый эфир. а) Объясните этот факт. б) Какой из атомов кислорода в молекуле γ-пирона имеет более основной характер? в) Почему?



γ-пирон

20. Красивые цвета крыльев бабочек, осенних листьев и цветов часто обусловлены присутствием производных флавона, называемых *антоцианинами.* При гидролизе анто-

цианинов соляной кислотой (для удаления углеводных остатков) образуются ароматические кислородсодержащие соли. Одна из таких солей — дельфинидинийхлорид. Объясните, почему это соединение обладает ароматическими свойствами. Каков тип гибридизации атома кислорода в молекуле дельфинидинийхлорида?

флавон дельфинидинийхлорид

Подводя итог, можно сказать, что при неортодоксальном взгляде на правило Хюккеля понятие ароматичности не ограничивается лишь бензоидными структурами, но распространяется и на многие вещества так называемого «небензоидного» строения. Более того, ароматическими могут быть и гетероциклические соединения и даже ионы.

15.7 ПРИМЕНЕНИЕ ЯМР ДЛЯ УСТАНОВЛЕНИЯ АРОМАТИЧНОСТИ СОЕДИНЕНИЯ*

Для решения вопроса о том, является ли вновь синтезированное вещество ароматическим, определение теплоты сгорания или гидрирования используется крайне редко, так как подобные исследования весьма продолжительны и связаны с экспериментальными трудностями. Обычно для этой цели снимают ЯМР-спектр вещества.

Бензолы дают в спектре ЯМР один узкий сигнал (синглет) при 7,37δ **. То, что сигнал один, не удивительно. В конце концов все шесть атомов водо-

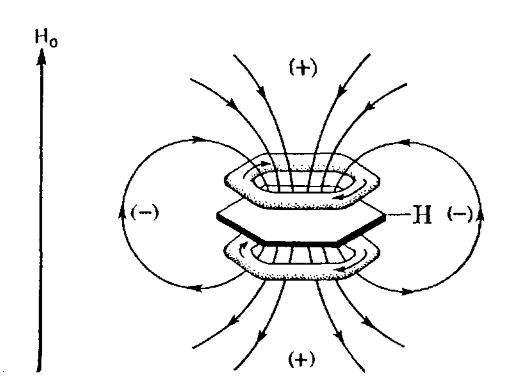


Рис. 15-5. Электронная плотность, кольцевой ток и силовые линии магнитного поля бензольного кольца. (Из книги *Bovey F. A.*, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Academic Press, New York, 1968.)

рода молекулы имеют одинаковое окружение. А поскольку их окружение одинаково, то они должны иметь одни и те же химические сдвиги и не расщепляться один на другом. Но вот значение химического сдвига все же не-

---

* Чтение этого раздела требует от читателя некоторого знакомства со спектроскопией ЯМР (т. 2, гл. 29).

** Это упрощенное изображение химического сдвига 7,37 м.д. в δ-шкале.— *Прим. ред.*

сколько удивительно. Этот сигнал лежит в области гораздо более слабого поля, чем это обычно наблюдается для атомов водорода, находящихся при двойных связях в олефинах.

Чем же объясняется необычный химический сдвиг протонов молекулы бензола? Когда π-электронная система молекулы бензола подвергается действию прилагаемого магнитного поля H_0, в ней возбуждается поток π-электронов вдоль кольца, называемый *кольцевым током*. Этот кольцевой ток в свою очередь возбуждает аксиальное магнитное поле, усиливающее поле H_0 снаружи кольца, в районе атомов водорода, и направленное против него внутри кольца. Результирующий эффект таков, что протоны молекулы бензола дезэкранируются и вступают в резонанс при более низких значениях H_0, т. е. в области более слабого поля (рис. 15-5).

Оказывается, кольцевой ток такого направления и силы возникает только в молекулах ароматических соединений; поэтому его наличие, на которое указывают необычные значения химических сдвигов, является самым распространенным экспериментальным критерием ароматичности. Спектры ЯМР бензола (ароматического углеводорода), фурана (ароматического гетероциклического соединения) и циклооктатетраена (неароматического аннулена) иллюстрируют это явление (рис. 15-6).

Наличие кольцевого тока иногда дает несколько причудливые спектры, особенно в небензоидных ароматических соединениях. Например, ЯМР-спектр 1,6-метаноциклодекапентаена состоит из группы сигналов (8H) с центром при 7,2δ и узкого синглета (2H) при —0,5δ (т. е. сдвинутого на 0,5 м. д. *в сторону сильного поля* по сравнению с сигналом ТМС). Сигналы в области слабого поля принадлежат дезэкранированным протонам, расположенным по периметру π-электронной системы; метиленовая же группа расположена в середине возбужденного магнитного поля, ее протоны экранированы и дают сигнал в более сильном поле, чем ТМС. Следует отметить, что это соединение структурно сходно с [10]-аннуленом, но в нем метиленовый мостик ($—CH_2—$) заставляет все sp^2-гибридизованные атомы углерода лежать в одной плоскости, в результате чего все 10π-электронов делокализуются по десяти параллельным *p*-орбиталям.

два представления ароматического 10π-электронного небензоидного соединения—1,6-метаноциклодекапентаена

Спектр ЯМР [18]-аннулена содержит две группы сигналов. Сигналы в области более слабого поля (~9δ, 12H) отвечают внешним протонам молекулы, тогда как сигналы в сильном поле (—3δ, 6H) соответствуют внутренним протонам, т. е. протонам, подверженным экранирующему влиянию возбужденного магнитного поля. И здесь снова эффект кольцевого тока доказывает ароматичность соединения.

сигналы H расположены при —3δ, а сигналы H—при ~ 9δ

[18]-аннулен

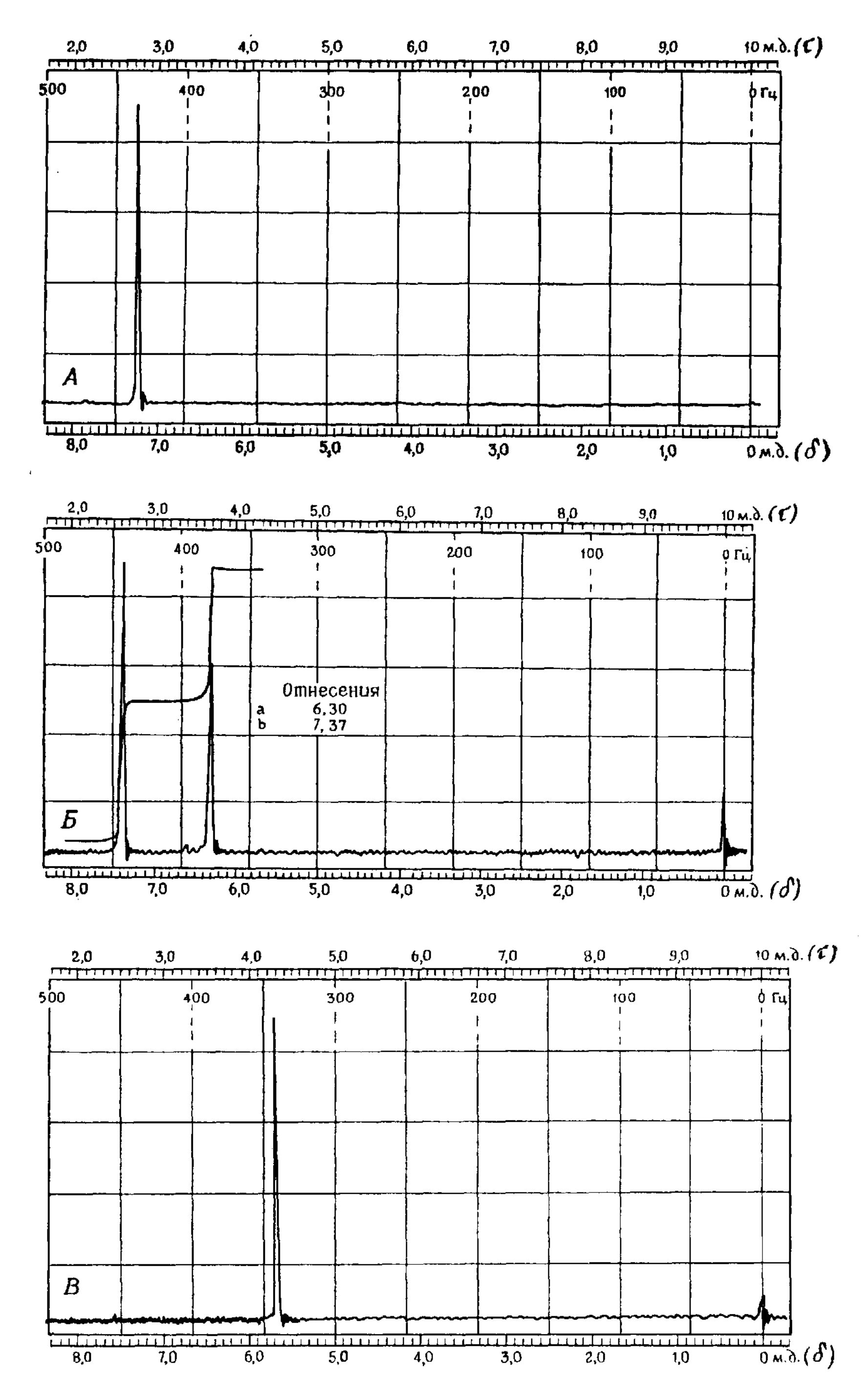


Рис. 15-6. Спектры ЯМР бензола (*А*), фурана (*Б*) и циклооктатетраена (*В*) (© Sadtler Research Laboratories, Inc., 1976).

---

21. ЯМР-Спектр [18]-аннулена при комнатной температуре содержит один сигнал. Какие выводы можно сделать из этого наблюдения?

ЯМР И АНТИАРОМАТИЧНОСТЬ. ***Если с помощью ЯМР мы можем определить, является ли соединение ароматическим, то нельзя ли применить ЯМР и для определения антиароматичности соединения?*** В основе этого предположения лежит идея о том, что циркуляция π-электронов в антиароматическом соединении должна происходить в противоположном направлении, чем в молекуле бензола (рис. 15-5). На примере [16]-аннулена было показано, что так оно и есть на самом деле.

В антиароматических соединениях относительное расположение сдвигов «внутренних» и «внешних» протонов обратное. В ЯМР-спектре [16]-аннулена при низкой температуре (—155 °С) сигналы внутренних протонов сдвигаются в сторону слабого поля (~12δ), а внешних — в сильное поле (~6δ):

85% ⇌ 15% **[16]-аннулен**

---

22. Единственный винильный протон три-*трет*-бутилциклобутадиена дает сигнал в более *сильном поле*, чем винильные протоны 1,3-циклопентадиена. Соответствует ли это антиароматичности циклобутадиенового кольца? Объясните.

ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ

Антиароматичность. Значительное повышение запаса энергии молекулы (иона, радикала) при делокализации ее π-электронов. Эталоном для сравнения энергий служит ациклический аналог циклического соединения. Антиароматические соединения более устойчивы при локализации их π-электронов. Для того чтобы частица была антиароматической, она должна содержать $4n$ π-электронов. Циклобутадиен с его четырьмя π-электронами антиароматичен.

Самый большой вклад в развитие этих представлений внес Р. Бреслоу.

Ароматичность. Значительное понижение запаса энергии молекулы (иона, радикала), вызываемое делокализацией ее π-электронов. Эталоном для сравнительных расчетов величины «уменьшения» энергии служит такая же молекула, но *без* делокализации π-электронов. Энергия, которую теряет молекула в результате происходящей делокализации, называется *энергией резонанса* этой молекулы. Следствием этого является необычная термодинамическая устойчивость ароматических соединений.

Самым распространенным экспериментальным критерием ароматичности является возникновение кольцевого тока при приложении внешнего магнитного поля (см. ниже).

Кинетическая устойчивость. Наличие сравнительно высокого активационного барьера для молекулы (иона, радикала) в данной конкретной реакции. Если соединение вступает в какую-либо реакцию очень медленно (или вообще не вступает), то оно кинетически устойчиво (в отношении данной конкретной реакции). Читатель может вспомнить, что в гл. 6 мы отмечали, что для Е2-реакции почти всегда требуется наличие *анти*-конформации. Следовательно, об остальных конформациях можно сказать, что они кинетически устойчивы в отношении реакции элиминирования типа Е2.

Важность понятия кинетической устойчивости вытекает из того, что ароматические соединения раньше обычно определяли как соединения, не вступающие в реакции присоединения по содержащимся в них «двойным связям», т. е. эти соединения считались очень «устойчивыми». При этом упускался из виду тот факт, что, будучи весьма устойчи-

выми в отношении некоторых реакций, при других условиях ароматические соединения весьма реакционноспособны. Следовательно, кинетическая устойчивость — менее подходящий критерий для определения ароматичности, чем термодинамическая устойчивость (см. ниже).

Кольцевой ток. Движение π-электронов по замкнутому контуру. Кольцевой ток генерирует магнитное поле, которое может влиять на резонансную частоту электронов. Обычно кольцевой ток сдвигает сигналы протонов ароматических соединений (например, производных бензола) в область слабого поля (на спектре — влево) от того места, где они должны были бы находиться при отсутствии кольцевого тока (рис. 15-5 и 15-6). Наличие кольцевого тока — признак ароматичности соединения.

Неароматические соединения. Соединения, энергия которых не изменяется *в значительной степени* при делокализации π-электронов в их молекулах. Радикал, образующийся при отрыве атома водорода от молекулы циклопентадиена, неароматичен.

$\xrightarrow{R\cdot}$ RH +

5 π электронов

Небензеноидное ароматическое соединение. Ароматическое соединение, в котором электроны не делокализованы по *p*-орбиталям бензола или бензолоподобной молекулы. Примерами небензеноидных ароматических частиц могут служить: тропилий-катион, азулен, трополон и [14]-аннулен.

Полициклическое ароматическое соединение. Ароматическое соединение, содержащее по крайней мере два конденсированных кольца. Нафталин и изохинолин — полициклические ароматические соединения.

нафталин изохинолин

Бифенил хотя и содержит два бензольных кольца, но они не сконденсированы. Поэтому бифенил не считается полициклической ароматической системой.

бифенил

Правило Хюккеля. Требования, предъявляемые к π-электронной системе для того, чтобы она была ароматичной. Правило Хюккеля утверждает, что частицы, содержащие **6, 10, 14**, . . . (т. е. $4n + 2$) π-электронов, вовлеченных в замкнутую цепь сопряжения, будут обладать повышенной термодинамической устойчивостью. (*Обратите внимание на то, что правилом не оговаривается число p-орбиталей или π-связей, вовлекаемых в сопряжение, а лишь число π-электронов!*) Хотя первоначально правило относилось только к моноциклическим карбоциклам, теперь установлено, что оно приложимо и к полициклическим и к гетероциклическим соединениям.

Термодинамическая устойчивость. Наличие низкоэнергетического основного состояния. Ароматические соединения обладают повышенной термодинамической устойчивостью в результате делокализации π-электронов.

Формула Кекуле. Структурная формула для ароматического соединения. Формула Кекуле — резонансная структура, вносящая важный вклад в тот резонансный гибрид, которым описывается реальная молекула. Ароматические соединения для удобства часто изображают в виде только одной из возможных формул Кекуле. Все формулы, данные ниже,— формулы Кекуле. Обратите внимание на то, что длины всех углерод-углеродных связей изображены в них одинаковыми.

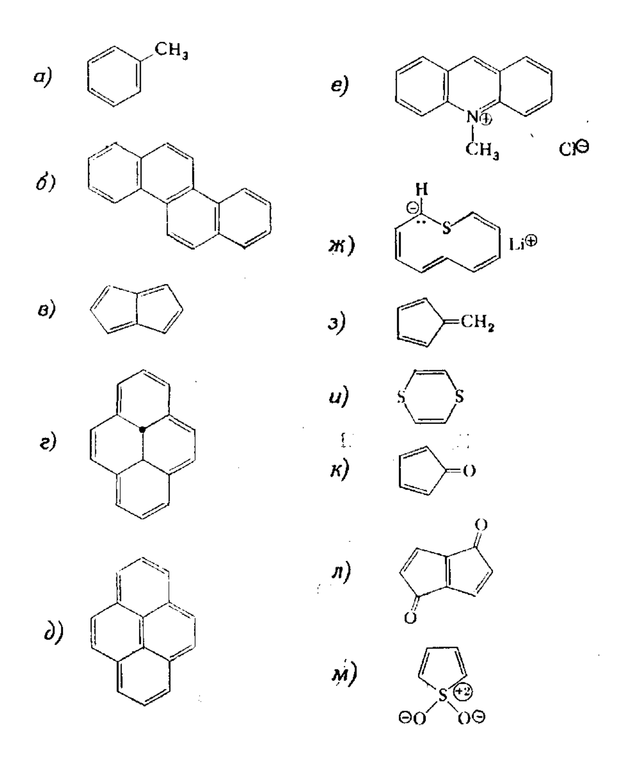
Тор. Предмет имеющий форму бублика.

ЗАДАЧИ

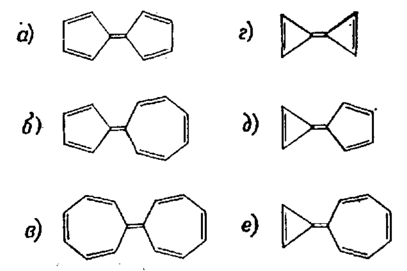
23. Определите своими словами следующие понятия:

а) правило Хюккеля
б) аннулен
в) бирадикал
г) сопряжение
д) кольцевой ток
е) энергия резонанса (ЭР)
ж) вертикальная энергия резонанса
з) ароматический
и) антиароматический

24. Ниже изображены резонансные структуры ряда соединений. Какие из этих соединений ароматические?



25. а) Какие из следующих соединений могут проявить ароматические свойства (хотя бы в некоторой степени)? б) Какой другой физический метод исследования, кроме спектроскопии ЯМР, можно применить для подтверждения вашей точки зрения?



26. Укажите причину, в силу которой молекула тиофена сильнее резонансно стабилизирована, чем молекулы фурана и пиррола. (*Указание*: рассмотрите электронное строение молекулы серной кислоты.)

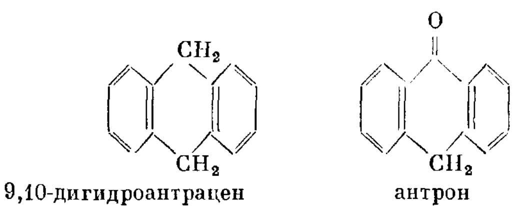
27. При реакции метилциклопентадиена (А) с гидридом натрия и последующей обработке получившегося аниона метилиодидом образуется несколько диметилциклопентадиенов. а) Объясните образование этих изомеров. б) Сколько может образоваться раз-

личных диметилциклопентадиенов? в) Какие из них могут быть оптически активными? г) Изменится ли что-нибудь, если исходным соединением вместо А будет Б? Почему?

H CH₃ — А; CH₃, H H — Б

28. Согласны ли вы со следующим утверждением: «Циклогептатриенил-катион $C_7H_7^{\oplus}$ не может быть ароматическим. По крайней мере он настолько нестабилен, что мгновенно реагирует с водой»? «Объясните ваш ответ. Каков продукт реакции циклогептатриенил-катиона с водой?

29. 9,10-Дигидроантрацен при кипячении с метилатом натрия в метаноле в течение нескольких часов остается неизменным. Антрон, однако, в тех же условиях быстро обменивает метиленовые протоны на дейтерий. Объясните это различие (*Указание*: рассмотрите структуру промежуточного аниона.)



9,10-дигидроантрацен антрон

30. «Песок исключительно стабилен и поэтому ароматичен». Согласны ли вы с этим? Объясните ваш ответ.

31. Ладенбург в 1869 г. предположил, что бензол имеет структуру, изображенную ниже. Как бы вы проверили эту гипотезу, если бы были химиком XIX века?

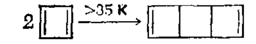


бензол Ладенбурга

32. Соединение А имеет брутто-формулу C_4H_5N. Оно проявляет свойства основания, но не очень устойчиво в присутствии кислоты. π-Молекулярные орбитали А изображены ниже. Предположите, какую структуру должно иметь соединение А в согласии со всеми этими данными.

π_4^* — — π_5^*
несвязывающий уровень
π_2 ⇅ ⇅ π_3
⇅ π_1

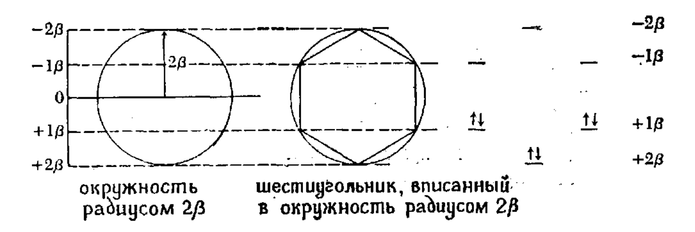
33. Циклобутадиен неустойчив при 35 К и при более высоких температурах. Один из продуктов его «разложения» изображен ниже. Предложите механизм образования этого соединения в предположении, что циклобутадиен не является бирадикалом.



34. Допустим, что было сделано предположение об ароматичности этилена, т. е. что молекула его является $(4n+2)$-электронной системой при $n = 0$. Почему эту точку зрения нельзя подтвердить, определив для него теплоту гидрирования?

35. Графическому представлению хюккелевских молекулярных орбиталей, описанному в этой главе, можно придать более количественный характер, если правильный многоугольник вписывать в окружность радиусом 2β. (Величина β — приблизительно —18 ккал/моль.) Точки пересечения многоугольника и окружности определяют энергии

молекулярных орбиталей. Ниже приведена такая схема для молекулы бензола. (Обратите внимание, что многоугольник изображен вниз одной из вершин.)



Энергия π-электронов, рассчитанная в соответствии с этой схемой, будет равна (2 × 2β) + (4 × 1β), т. е. 8β. Циклогексатриен с его тремя возможными расположениями двойных связей будет иметь π-электронную энергию, равную 6β (т. е. 2β на каждую изолированную двойную связь). Энергия делокализации бензола (дополнительная энергия связей, появляющаяся при делокализации электронов между π-связями, ранее бывшими изолированными) составляет таким образом 8β — 6β, т. е. 2β.

Можно ли с помощью этой схемы проверить рассчитанную величину энергии делокализации для плоской молекулы циклооктатетраена, равную 1,657β?

36. Объясните, почему молекула [10]-аннулена не плоская, используя модели или хорошо нарисованную схему. [Может быть, вам пригодится статья, в которой обсуждается проблема [10]-аннулена: *Mislow K.*, J. Chem. Phys., 20, 1489 (1952).]

37. Боразол $B_3N_3H_6$, содержащий набор альтернирующих связей B—N—B, считается ароматическим гетероциклическим соединением. а) Каковы основные резонансные формулы этого соединения? б) Обсудите возможность наличия у молекулы боразола дипольного момента.

38. Молекула ди-*н*-пропилциклопропенона имеет очень большой дипольный момент (5Д) по сравнению с молекулами простых кетонов, таких, как ацетон (3Д). Более того, это соединение реагирует с хлорной кислотой с образованием устойчивой соли $C_9H_{15}ClO_5$. Объясните эти явления.

O
$CH_3CH_2CH_2$ $CH_2CH_2CH_3$
ди-*н*-пропилциклопропенон

*39**. Пиридазин и пиразин — ароматические изомеры пиримидина. ЯМР-Спектр пиразина состоит всего из одного сигнала. Предположите структуры пиридазина и пиразина.

40. Гексагелицен может существовать в двух энантиомерных формах. Как это объяснить? (*Указание*: постройте модель.)

гексагелицен

41. Какие из углерод-углеродных связей молекулы фенантрена будут иметь наименьшую длину. Почему? (*Указание*: сравните пять формул Кекуле для молекулы фенантрена.)

42. а) Можно ли объяснить приведенную ниже реакцию с точки зрения орбитальной симметрии? б) Если да, то думаете ли вы, что эту реакцию можно ускорить нагреванием или облучением светом? Объясните ваш ответ. в) Почему равновесие сдвинуто в сторону дигидронафталина?

H H ⇄ H H

* Решение этой задачи требует знания спектроскопии ЯМР.

43. Ниже изображены схемы молекулярных орбиталей *прямоугольной* плоской молекулы циклобутадиена и *квадратной* плоской молекулы циклобутадиена. а) Будет ли прямоугольная молекула циклобутадиента бирадикалом? Почему?

Энергия — разрыхляющие МО; несвязывающие МО; связывающие МО

квадратная молекула — прямоугольная молекула

б) Почему нельзя изображать прямоугольную плоскую молекулу циклобутадиена в виде гибрида двух структур — так, как это показано ниже?



*44**. 3-Хлорциклопропен реагирует с хлоридом сурьмы(V) $SbCl_5$ с образованием кристаллического соединения состава $C_3H_3SbCl_6$, нерастворимого в неполярных, но растворимого в полярных растворителях, таких, как SO_2. Спектр ЯМР этого вещества содержит только один сигнал. Объясните эти факты.

*45**. Соединение А реагирует с 2 молями фторида сурьмы(V) с образованием соли Б. Спектр ЯМР соединения Б содержит один сигнал. Предположите, какова структура соли Б, и объясните, почему эта соль устойчива.

H_3C, CH_3, Cl, CH_3, H_3C, Cl $+ 2SbF_5 \xrightarrow{-78°C}$ Б

А

* Решение этой задачи требует знания спектроскопии ЯМР.

16. ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В АРОМАТИЧЕСКОМ РЯДУ

16.1 ВВЕДЕНИЕ

Еще в конце XIX в. Чарльз Фридель и Джеймс Мэзон Крафтс начали свои классические опыты по замещению атомов водорода, связанных с бензольным кольцом, другими реагентами, которые мы теперь называем электрофильными. Более 50 лет детальный механизм таких реакций **электрофильного замещения в ароматическом ряду** все еще оставался тайной. Основная заслуга в раскрытии «секретов» этих реакций принадлежит Ларсу Меландеру с его изящными экспериментами по изучению влияния изотопного замещения на скорость замещения в ароматическом ряду. Однако, чтобы создать подробную, хотя все еще неполную картину этих процессов, потребовались усилия многих ученых, таких, как Уэланд, Цолингер, Галеви, де ла Мар, Хэммонд, Браун, Рид, Ола, Дьюар и Голд *.

Из предыдущей главы мы узнали, что ароматическими могут быть различные структуры, как молекулы, так и ионы. К сожалению, многие ароматические вещества чрезвычайно реакционноспособны и изучать их можно только при низких температурах или при экстремальных значениях pH. Например, циклопентадиенилий-карбанион нельзя изучать в кислых растворах, потому что в этих условиях он немедленно превратится в циклопентадиен. Большинство реакций ароматических соединений были изучены на примере бензола (или его производных), так как они сравнительно устойчивы, легкодоступны и известны химикам с давних времен. Поэтому не удивительно, что бóльшая часть этой главы будет посвящена химии бензола и подобных ему соединений. Реакции, которые мы будем здесь обсуждать, в большинстве своем непригодны для получения производных высших аннуленов и ароматических ионов.

Глава начинается с обсуждения номенклатуры простых производных бензола. После такого введения мы перейдем к общему механизму электрофильного замещения в бензоле. Этот общий механизм с незначительными изменениями мы затем сможем использовать для объяснения частных реакций электрофильных реагентов с бензолом. После того как мы научимся вводить в бензольное кольцо один заместитель, мы узнаем и то, как сами эти монозамещенные бензолы реагируют с электрофильными реагентами.

Алкильные группы, связанные с бензольным кольцом, несколько более реакционноспособны, чем алкильные группы, связанные с углеродным скелетом алканов. В этой главе мы узнаем, почему это так. И наконец, мы рассмотрим электрофильное замещение в циклических ароматических системах более сложного строения, чем бензол.

В заключение главы будут приведены инфракрасные спектры и спектры ядерного магнитного резонанса производных бензола.

---

* Этот список неполный, и фамилии в нем расположены произвольно.

16.2 НОМЕНКЛАТУРА ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОЛА

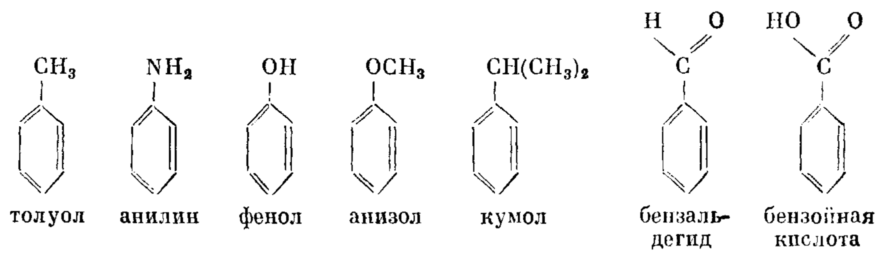
Ареном называется любой ароматический углеводород или любой углеводород, включающий ароматический фрагмент. К аренам относятся бензол и его полиядерные аналоги (например, нафталин), а также их алкильные производные. От этого названия происходит термин *арильная группа* (арил) — общее наименование для любого ароматического заместителя, связанного непосредственно с углеродным скелетом *.

МОНОЗАМЕЩЕННЫЕ БЕНЗОЛЫ. Простые производные бензола называют замещенными бензолами. В этом случае заместитель обозначается «приставкой» перед словом «бензол». Так, бензол, в котором один из атомов водорода заменен на этильную группу, называется *этилбензолом*. *Хлорбензол* — это бензол, в котором один из атомов водорода заменен на хлор. Ниже изображены структуры этих соединений, а также нитробензола и *трет*-бутилбензола. Обратите внимание на то, что в эти названия не входят никакие цифры, поскольку все шесть атомов углерода молекулы бензола эквивалентны. Это означает, что для каждого отдельного заместителя возможен только один монозамещенный бензол; поэтому использование цифр для обозначения отдельных атомов кольца совершенно необязательно.

Cl | CH_2CH_3 | NO_2 | $C(CH_3)_3$

хлорбензол | этилбензол | нитробензол | *трет*-бутилбензол

Многие монозамещенные бензолы имеют тривиальные названия. Эти названия входят в систематическую номенклатуру, потому что они очень широко распространены. Среди наиболее важных названий такие, как *толуол*, *анилин*, *фенол*, *анизол*, *кумол*, *бензальдегид* и *бензойная кислота*. Эти тривиальные названия употребляются так часто, что их следует запомнить.



толуол анилин фенол анизол кумол бензальдегид бензойная кислота

Иногда бывает необходимо обозначить бензольное кольцо в сложной молекуле. Тогда бензольное кольцо рассматривают как заместитель на углеродном скелете и обозначают приставкой «фенил».

$-CH_2CH_2-OH$ | OH, CH_3-C-, H

фенильная группа ($-C_6H_5$) | 2-фенилэтанол | 1-фенилэтанол

В названиях "2-фенилэтанол" и "1-фенилэтанол" цифра применяется для обозначения того атома углеродной цепи алкана, который несет фенильную группу, но никак не для обозначения какого-либо атома фенильной группы.

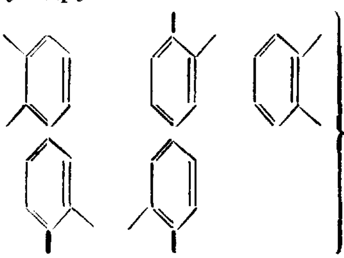
* Алкиларильная группа — это группа R—Ar—, тогда как арилалкильная группа — группа Ar—R—, где Ar— арильная группа и R— алкильная группа.

Так как бензольное кольцо (фенильная группа) встречается во многих соединениях, существуют сокращенные обозначения — C_6H_5—, Ph— и ϕ—.

$C_6H_5—CH_2CH_2OH$ $CH_3CH(OH)C_6H_5$

2-фенилэтанол 1-фенилэтанол

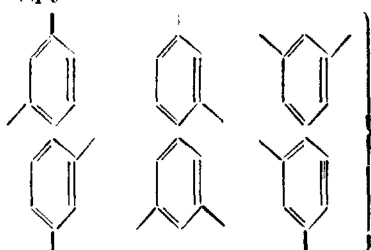
ДИЗАМЕЩЕННЫЕ БЕНЗОЛЫ. Если в молекуле бензола присутствуют только два заместителя, то они могут *стоять рядом* или быть разделены *одним* или *двумя* атомами кольца. О двух заместителях, расположенных при соседних атомах кольца, говорят, что они находятся в *орто*-положении относительно друг друга.



эквивалентные наборы *орто*-положений

Поскольку кольцо симметрично, все изображенные выше наборы *орто*-положений равноценны.

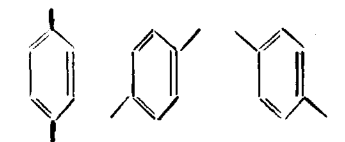
О двух заместителях, расположенных при атомах кольца, разделенных одним атомом, говорят, что они находятся в *мета*-положении относительно друг друга



эквивалентные наборы *мета*-положений

Поскольку кольцо симметрично, все изображенные выше наборы *мета*-положений равноценны.

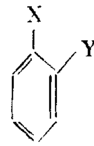
Если два заместителя находятся у противоположных атомов бензольного кольца (т. е. разделены двумя атомами углерода), о них говорят, что они расположены в *пара*-положении относительно друг друга.



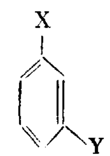
эквивалентные наборы *пара*-положений

И снова из-за симметричности кольца все три набора *пара*-положений, изображенные выше, равноценны.

В общем, очевидно, что могут существовать три различных дизамещенных бензола. Они называются соответственно *орто*-, *мета*- и *пара*-замещенными.



орто-изомер



мета-изомер



пара-изомер

Ниже приведено несколько примеров:

орто-дихлорбензол (*о*-дихлорбензол) *мета*-дихлорбензол (*м*-дихлорбензол) *пара*-дихлорбензол (*п*-дихлорбензол)

Если заместители неодинаковы, то их перечисляют перед словом бензол в алфавитном порядке:

о-бромхлорбензол *м*-бромхлорбензол *п*-бромхлорбензол

Если один из заместителей отвечает монозамещенному бензолу с тривиальным названием (например, анизолу), то дизамещенный бензол называют как производное этого соединения:

о-броманизол *м*-броманизол *п*-броманизол

---

1. Используя отмеченный кружочком атом углерода как точку отсчета, укажите атомы углерода, находящиеся в а) *орто*-, б) *мета*- и в) *пара*-положениях относительно точки отсчета.

точка отсчета

2. Назовите следующие соединения:

а) (Br, Br) в) (NH_2, Cl)

б) (Br, NO_2) г) (NH_2, NH_2)

Иногда употребляется полное название сложного монозамещенного бензола. Тогда дизамещенный бензол называют как производное этого монозамещенного соединения. Например, $C_6H_5CH_2CO_2H$ обычно называют фенилуксусной кислотой. Три производные фенилуксусной кислоты, несущие атом брома в бензольном кольце, называются *о*-, *м*- и *п*-бромфенилуксусными кислотами.

CH_2CO_2H, Br — *о*-бромфенилуксусная кислота

CH_2CO_2H, Br — *м*-бромфенилуксусная кислота

CH_2CO_2H, Br — *п*-бромфенилуксусная кислота

Если название соединения сложное, то можно применить скобки, чтобы выделить в приставке название замещенного бензола.

$Cl-C_6H_4-CH_2CH_2OH$ — 2-(*п*-хлорфенил)этанол

$CH_3O-C_6H_4-CH_2CH_2CH{=}CH_2$ — 4-(*м*-метоксифенил)-1-бутен

---

3. Назовите следующие соединения:

а) $Cl-C_6H_4-CH_2CH_2-C_6H_4-Cl$

б) $Br-C_6H_4-CH_2C{\equiv}CCH_3$

в) Cl, $-CH(CH_3)OH$

г) $Cl-C_6H_4-CH(CH_3)OH$

Изомерные диметилбензолы обычно называют *ксилолами*:

CH_3, CH_3 — *о*-ксилол

CH_3, CH_3 — *м*-ксилол

CH_3, CH_3 — *п*-ксилол

Если в одном кольце присутствуют два или более заместителей, их положения можно указать номерами. Обычно — но, разумеется, не всегда — формулу рисуют таким образом, чтобы одна из групп оказалась у верхнего атома углерода кольца, и этот атом считают атомом C1 кольца. Остающиеся

атомы углерода нумеруются от C2 до C6 в таком направлении, в котором заместители получают меньшие номера.

1-бром-3-хлорбензол
(а не 1-бром-5-хлорбензол)

2-(4-хлорфенил)пропан

цис-1-хлор-3-(3-нитрофенил)-циклогексан

ПОЛИЗАМЕЩЕННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ БЕНЗОЛА. Если в бензоле имеются три или более заместителей, то их положения в кольце следует обозначать только с помощью цифр. Несколько примеров помогут вам понять это правило.

1,3,5-триметилбензол (мезитилен)

2,4-динитрофенол

2,4,6,-трибромфенол

2,4-динитротолуол

2-бром-6-хлортолуол

3,5-динитробензойная кислота

Эти примеры иллюстрируют сразу два положения. *Во-первых*, некоторые полизамещенные производные бензола имеют тривиальные названия (например, мезитилен). *Во-вторых*, если монозамещенный бензол имеет тривиальное название, то оно может быть использовано в качестве основы для названия полизамещенного бензола (например, «фенол» в 2,4-динитрофеноле или «толуол» в 2,4-динитротолуоле). В этом случае атом кольца, несущий «основной» заместитель, обозначается C1. Но в окончательном названии соединения этот номер не упоминается.

---

4. Формула гидразина $H_2N{-}NH_2$. Какова структура а) фенилгидразина и б) 2,4-динитрофенилгидразина?

5. Соединение, изображенное ниже, называется 3,5-дибромсалициловым альдегидом. Он применялся в качестве фунгицида. Какова структура салицилового альдегида?

БЕНЗИЛЬНАЯ И ТОЛИЛЬНАЯ ГРУППЫ. От толуола ведут свое начало два важных типа функциональных групп. При удалении из молекулы толуола одного метильного водорода получается *бензильная группа*, а при удалении одного фенильного водорода — *толильная группа*. Так как фенильные атомы водорода расположены в *о*-, *м*- или *п*-положениях по отношению к метильной группе, то существуют три различные толильные группы: *о*-толил, *м*-толил и *п*-толил.

бензильная группа — $C_6H_5CH_2$—; *орто*, *мета*, *пара* (CH_3) — толильные группы

Ниже демонстрируется применение приставок *бензил* и *толил*:

$C_6H_5CH_2Br$ — бензилбромид; *м*-толилциклопентан (CH_3); 2-(*о*-толил)уксусная кислота (CH_3, CH_2CO_2H)

---

6. Нарисуйте структуры следующих соединений:

а) 1,2-дибромбензол
б) 3-этиланилин
в) 1,2-дибром-3-фенилбензол
г) 3-бромтолуол
д) *м*-нитроанизол
е) (R)-2-(4-бромфенил)бутан
ж) 1-(2-гексил)-2-этилбензол

7. Найдите ошибки в каждом из следующих названий. Дайте правильные названия изображенных ниже соединений.

а) (CH_3, Br) *о*-бромметилбензол

б) (NO_2, CH_3) *п*-метилнитробензол

в) (NO_2, NO_2, NO_2) 1,3,4-тринитробензол

г) 1-хлор-3-аминобензол

д) 1,2-хлорбензол

16.3 ОБЩИЙ МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ В АРОМАТИЧЕСКОМ РЯДУ

Реакция электрофильного замещения в ароматическом ряду — основной метод превращения бензола в его производные. В этом разделе мы не будем рассматривать никаких конкретных реакций электрофильного замещения в ароматическом ряду. Вместо этого мы нарисуем самую общую картину механизма такого замещения, применяя символ $E^{\oplus}$ для обозначения любой электрофильной частицы, реагирующей с бензольным ядром.

Все реакции электрофильного замещения в ароматическом ряду протекают по одному и тому же пути и начинаются с атаки электрофильной частицы (будь то катион или положительно заряженный конец сильнополяризованной связи) на ароматическую π-электронную систему. При этом образуется резонансно стабилизированный неароматический *σ-комплекс*, или *бензониевый ион*. За этим следуют потеря протона и сопутствующая ей реароматизация с образованием соединения, в котором электрофильная частица заменила атом водорода у первоначально атакованного углерода.

атака электрофильной частицы

бензониевый ион (σ-комплекс)

реароматизация быстро

$+ H^{\oplus}$

---

8. а) В каком отношении реакция электрофильного замещения в ароматическом ряду напоминает реакцию типа S_N1? б) В чем их различие?

Промежуточный σ-комплекс имеет несколько резонансных структур и весьма напоминает «супераллил-катион» тем, что положительный заряд в нем распределяется по трем из пяти доступных p-орбиталей. Эта система включает два одинаковых *орто*-углеродных атома по отношению к sp^3-гибридизованному атому углерода и один *пара*-углеродный атом по отношению к этому же атому. Два эквивалентных *мета*-положения кольца не несут формального заряда, но они, несомненно, имеют слегка электроположительный характер из-за соседних положительно заряженных атомов углерода.

альтернативные представления бензониевого иона

Хотя первый этап электрофильного замещения в ароматическом ряду аналогичен первому этапу электрофильного присоединения к алкенам, в случае бензониевого иона процесс не завершается присоединением нуклеофильной частицы. Путь, ведущий к реароматизации частицы, т. е. потеря прото-

Nu⊖ H E → E + NuH — эта реакция происходит

H E + Nu⊖: → H E H Nu + H E H Nu — эта реакция не происходит

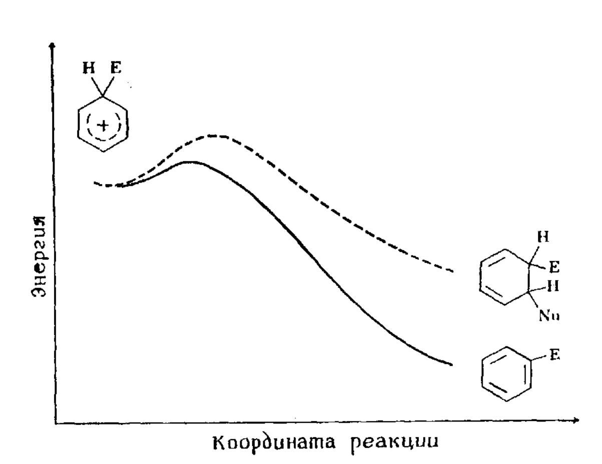
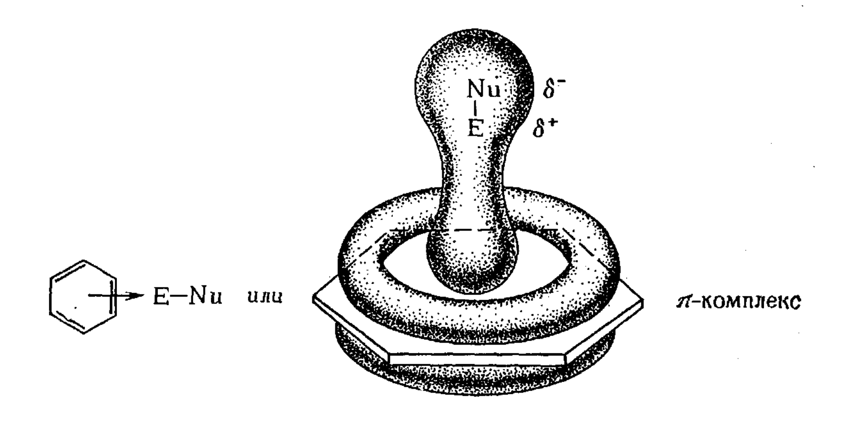


Рис. 16-1. Конкуренция между присоединением нуклеофильной частицы и отрывом протона в реакции бензониевого иона.

Энергия активации для отрыва протона (———)меньше, чем для присоединения нуклеофильной частицы (– – – –).

на, имеет более низкую энергию активации, чем путь, который ведет к присоединению нуклеофила, и поэтому отщепление протона происходит быстрее (рис. 16-1).

Такая схема замещения очень сильно упрощена; ароматическое соединение и электрофильная частица могут образовывать слабый комплекс, предшествующий образованию бензониевого иона. Этот аддукт называется *π-комплексом.*



В π-комплексе π-электронная система бензола выступает как донор электронов, а электрофильный агент действует как акцептор электронов. Однако образование и диссоциация π-комплекса происходят очень быстро, и образование π-комплекса в большинстве случаев не оказывает существенного влияния ни на скорость реакции, ни на природу подавляющего большинства образующихся соединений (рис. 16-2).

Относительные значения величин энергетических барьеров на пути *к* σ-комплексу и *от него* (на рис. 16-2 это соответственно $ПС_2$ и $ПС_3$) могут быть

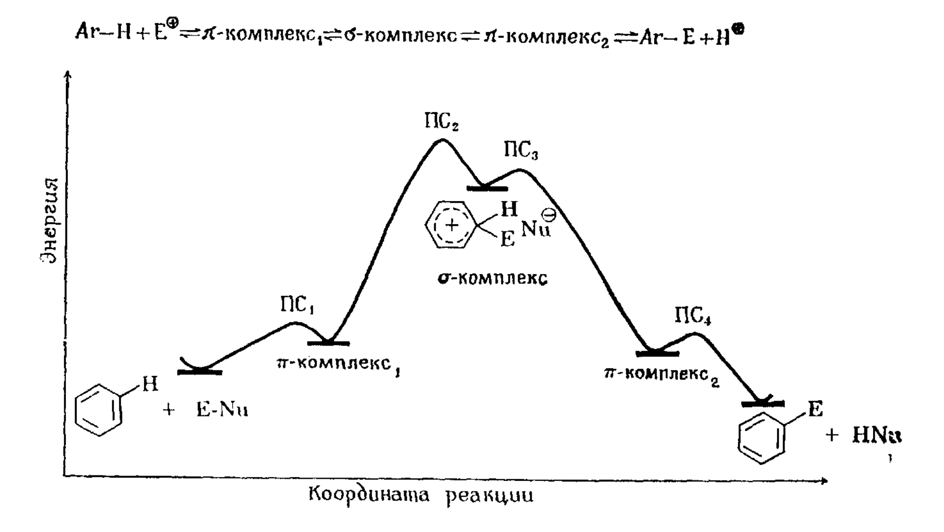


Рис. 16-2. Идеализированный энергетический профиль реакции электрофильного замещения в ароматическом ряду, учитывающий образование π-комплекса.

Предполагается, что образование σ-комплекса является стадией, лимитирующей скорость всей реа ПС — переходное состояние.

установлены путем определения величины кинетического изотопного эффекта. Если лимитирующей стадией является образование σ-комплекса, то C_6D_6 должен реагировать примерно с такой же скоростью, как и C_6H_6. Если, однако, потеря протона происходит медленно (т. е. $E_{ПС_3} > E_{ПС_2}$), то замена H на D должна вызывать уменьшение скорости реакции. На самом деле большинство реакций электрофильного замещения в ароматическом ряду обнаруживают отсутствие изотопного эффекта; это подтверждает, что разложение σ-комплекса не определяет скорости реакции.

Как видно из рис. 16-2, стадией, определяющей скорость реакции, является образование σ-комплекса. Именно такое положение и наблюдается обычно в реакциях электрофильного замещения в ароматическом ряду.

16.4 ПРИМЕРЫ РЕАКЦИИ

В этом разделе нам предстоит убедиться, что реакции *нитрования* (замещение H на NO_2), *галогенирования* (замещения H на Br или Cl), *алкилирования* (замещения H на алкил), *ацилирования* [замещения H на C(O)R], *сульфирования* (замещения H на SO_3H) и *изотопного обмена* (замещения H на D) имеют сходный механизм и протекают по пути, рассмотренному в предыдущем разделе.

НИТРОВАНИЕ. Бензол и концентрированная азотная кислота *очень* медленно реагируют с образованием нитробензола.

$$C_6H_6 + HNO_3 \xrightarrow{\text{очень медленно}} C_6H_5NO_2 + H_2O$$

Скорость взаимодействия значительно увеличивается при добавлении концентрированной серной кислоты; поэтому нитрование ароматических соединений часто проводят смесью концентрированных HNO_3 и H_2SO_4 (1 : 2), называемой *нитрующей смесью.*

$$C_6H_6 + HNO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_5NO_2 + H_2O$$

Серная кислота увеличивает скорость реакции, действуя как очень сильная кислота и протонируя азотную кислоту. Иными словами, азотная кислота ведет себя как *основание* по отношению к более сильной серной кислоте.

$$H{-}O{-}\overset{\oplus}{N}(=O){-}O^{\ominus} + H_2SO_4 \rightleftarrows H{-}\overset{\oplus}{O}(H){-}\overset{\oplus}{N}(=O){-}O^{\ominus} + HSO_4^{\ominus}$$

Протонированная азотная кислота $H_2NO_3^{\oplus}$ разлагается на воду и нитроний-катион $NO_2^{\oplus}$:

$$H_2\overset{\oplus}{O}{-}\overset{\oplus}{N}(=O){-}O^{\ominus} \rightleftarrows H_2O + \underbrace{O{=}\overset{\oplus}{\underset{\oplus}{N}}{-}\overset{\ominus}{O} \longleftrightarrow O{=}\overset{\oplus}{N}{=}O}_{\text{нитроний-ион}}$$

---

9. а) Как вы полагаете, что должно произойти с молекулой воды, образующейся при разложении $H_2NO_3^{\oplus}$ в такой чрезвычайно кислой среде? б) Как это повлияет на равновесие между $H_2NO_3^{\oplus}$, с одной стороны, и $H_2O + NO_2^{\oplus}$, с другой?

Нитроний-катион содержит положительно заряженный атом азота. Атакуя облако π-электронной плотности молекулы бензола, этот ион действует как электрофильный реагент. В результате из нитроний-катиона и молекулы бензола образуется σ-комплекс. (В этой реакции молекула бензола выступает как нуклеофил, так как она является донором электронной пары.)

$$C_6H_6 + O{=}\overset{\oplus}{N}{=}O \longrightarrow [C_6H_6NO_2]^{\oplus}$$

σ-комплекс

Затем σ-комплекс отщепляет протон, и бензольное кольцо снова становится ароматическим. Но теперь уже с одним из атомов кольца связана нитрогруппа.

$$\sigma\text{-комплекс} \xrightarrow{-H^{\oplus}} \text{нитробензол}$$

σ-комплекс нитробензол

---

10. Предложите механизм образования нитроний-катиона в азотной кислоте, совершенно свободной от серной кислоты. (*Указание*: для этого требуются две молекулы азотной кислоты. Одна из них действует как основание, а другая — как кислота.)

Имеются данные, подтверждающие наличие и активность нитрониевого иона в нитрующей смеси. Более того, такое соединение, как нитронийтетрафторборат, которое является прямым источником ионов нитрония, быстро нитрует бензол.

$$\underset{\text{нитрилхлорид}}{NO_2Cl} + AgBF_4 \longrightarrow \underset{\text{нитроний-тетрафторборат}}{NO_2^{\oplus}\,BF_4^{\ominus}} + AgCl$$

$$C_6H_6 + NO_2^{\oplus}\,BF_4^{\ominus} \longrightarrow C_6H_5NO_2 + HBF_4$$

Нитрование можно проводить и применяя другие источники ионов нитрония, например ацетилнитрат и N_2O_5.

$$\underset{\text{ацетилнитрат}}{H_3C{-}C({=}O){-}O{-}\overset{\oplus}{N}({=}O)O^{\ominus}} + H^{\oplus} \rightleftarrows H_3C{-}C({=}O){-}\overset{\oplus}{O}(H){-}NO_2 \longrightarrow CH_3{-}C({=}O){-}OH + NO_2^{\oplus}$$

$$(O{=})(^{\ominus}O)\overset{\oplus}{N}{-}O{-}\overset{\oplus}{N}({=}O)O^{\ominus} + H^{\oplus} \rightleftarrows (O{=})(HO)\overset{\oplus}{N}{-}O{-}\overset{\oplus}{N}({=}O)O^{\ominus} \longrightarrow (O{=})(HO)\overset{\oplus}{N}{-}\overset{\ominus}{O} + NO_2^{\oplus}$$

ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ. Бензол вступает в реакцию с хлором или бромом с образованием соответствующих галогенбензолов только в присутствии каталитических количеств кислот Льюиса:

$$C_6H_6 + X_2 \xrightarrow{\text{кислота Льюиса}} C_6H_5X + HX$$

Одним из наиболее часто используемых катализаторов является безводный хлорид алюминия. Функция катализатора состоит в связывании с галогеном. Ниже это показано на примере реакции хлора с хлоридом алюминия:

$$:\ddot{Cl}{-}\ddot{Cl}: \longrightarrow AlCl_3 \rightleftarrows :\ddot{Cl}{-}\overset{\oplus}{\ddot{Cl}}{-}\overset{\ominus}{Al}Cl_3$$

Связь между атомами хлора в молекуле хлора при таком координировании сильно поляризуется. Внешний атом хлора оказывается как бы связанным с хорошей уходящей группой ($AlCl_4^{\ominus}$). К тому же положительно заряженный атом хлора тоже поляризует связь Cl—Cl и делает внешний атом хлора электрононенасыщенным. Благодаря всем этим факторам внешний атом хлора легко подвергается атаке нуклеофильной частицей.

этот атом хлора готов к атаке нуклеофилом

хорошая уходящая группа

Этот комплекс и реагирует с бензолом. π-Связь молекулы бензола служит нуклеофилом и оттесняет группу $AlCl_4^{\ominus}$ от крайнего атома хлора. Этот атом оказывается, таким образом, связанным с бензольным кольцом и образуется бензониевый ион.

бензониевый ион

Затем бензониевый ион теряет протон, и происходит реароматизация системы:

Далее можно представить себе, что протон, образовавшийся в последней стадии реакции, взаимодействует с ионом $AlCl_4^{\ominus}$ с образованием хлористого водорода, и при этом происходит регенерация хлорида алюминия. Именно благодаря такой регенерации хлорида алюминия для начала реакции необходимо лишь очень маленькое (каталитическое) его количество.

$$H^{\oplus}AlCl_4^{\ominus} \longrightarrow AlCl_3 + HCl\uparrow$$

---

11. Объясните, почему при реакции бензола с хлором в присутствии бромида алюминия не образуется бромбензол.

Фтор не вводится непосредственно в ароматические углеводороды, так как в этом случае бурно протекающая реакция приводит к смеси продуктов, среди которых находится сравнительно мало фторбензола. Иод, напротив, слишком нереакционноспособен, чтобы образовать иодбензол этим способом. Иодирование часто приходится проводить, применяя I_2 в присутствии такого

окислителя, как азотная кислота. Считается, что в этих условиях роль электрофильного агента играет ион $IOH_2^{\oplus}$.

$$C_6H_6 + I_2 \xrightarrow{HNO_3} C_6H_5I + HI$$

Для получения иодбензола можно применять и более реакционноспособный смешанный галоген — монохлорид иода ICl.

$$C_6H_6 + ICl \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5I + HCl$$

АЛКИЛИРОВАНИЕ. Простейший метод получения алкилбензолов состоит в проведении реакции бензола с алкилгалогенидом в присутствии хлорида алюминия. Этот способ называется **алкилированием по Фриделю — Крафтсу.**

$$C_6H_6 + Alk{-}X \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5{-}Alk + HX$$

Начальная стадия реакции состоит в образовании комплекса между хлоридом алюминия и алкилгалогенидом. В этом комплексе есть сильнополяризованная связь C—X.

$$-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\ddot{\underset{..}{X}}: + AlCl_3 \rightleftharpoons -\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{\oplus}{\ddot{\underset{..}{X}}}-\overset{\ominus}{Al}Cl_3$$

В первичных галогенидных комплексах происходит замещение аниона $XAlCl_3^{\ominus}$ на π-систему бензольного ядра. Это реакция типа S_N2, в которой бензол является нуклеофилом.

$$CH_3{-}X + AlCl_3 \rightarrow CH_3{-}\overset{\oplus}{X}{-}\overset{\ominus}{Al}Cl_3$$

$$C_6H_6 + CH_3{-}\overset{\oplus}{X}{-}\overset{\ominus}{Al}Cl_3 \longrightarrow [C_6H_6CH_3]^{+} \xrightarrow{-H^{\oplus}} C_6H_5CH_3$$

толуол

Третичные алкилгалогениды образуют с хлоридом алюминия комплексы, которые быстро ионизуются с образованием катиона. Затем этот катион атакует бензольное кольцо. Потеря протона промежуточным σ-комплексом снова приводит к реароматизации.

$$(CH_3)_3C{-}X + AlCl_3 \longrightarrow (CH_3)_3C{-}\overset{\oplus}{X}{-}\overset{\ominus}{Al}Cl_3 \longrightarrow (CH_3)_3\overset{\oplus}{C}\ \ \overset{\ominus}{Al}Cl_3X$$

$$C_6H_6 + \overset{\oplus}{C}(CH_3)_3 \longrightarrow [C_6H_6C(CH_3)_3]^{+} \xrightarrow{-H^{\oplus}} C_6H_5C(CH_3)_3$$

Для алкилирования по Фриделю — Крафтсу требуются лишь каталитические количества хлорида алюминия. Причина этого снова в том, что ион $AlCl_3X^{\ominus}$ и протон, освобождающийся на последней стадии реакции, реагируют с регенерацией катализатора.

$$H^{\oplus}AlCl_3X^{\ominus} \rightarrow HX + AlCl_3$$

---

12. а) Какая еще реакция могла бы происходить между $H^{\oplus}$ и $AlCl_3X^{\ominus}$?
б) Повлияет ли это существенным образом на ход процесса алкилирования?

Реакции карбокатионов часто осложняются перегруппировками, и замещение в ароматическом ряду в этом отношении не составляет исключения. Так, бензол в присутствии катализатора реагирует и с *н*-пропилхлоридом, и с изопропилхлоридом с образованием изопропилбензола (кумола) в качестве основного продукта.

$$C_6H_6 + \left\{\begin{matrix} CH_3CH_2CH_2Cl \\ \text{или} \\ CH_3CHClCH_3 \end{matrix}\right\} \xrightarrow[-HCl]{AlCl_3} C_6H_5CH(CH_3)_2$$

изопропилбензол (кумол)

Превращение *н*-пропилхлорида в изопропил-катион, возможно, происходит одновременно с ионизацией комплекса, а не после нее — так, как это показано ниже:

$$CH_3-CH_2-CH_2-\overset{\oplus}{Cl}-\overset{\ominus}{AlCl_3} \xrightarrow{-AlCl_4^{\ominus}} CH_3-CH(H)-\overset{\oplus}{C}H_2 \longrightarrow CH_3-\overset{\oplus}{C}H-CH_2H$$

да

$$CH_3-CH(H)-CH_2-\overset{\oplus}{Cl}-\overset{\ominus}{AlCl_3} \xrightarrow{-AlCl_4^{\ominus}} CH_3-\overset{\oplus}{C}H-CH_3$$

Любой компонент смеси, способный образовывать карбокатион, может алкилировать бензол. Наиболее часто источниками карбокатионов служат алкены и спирты, которые генерируют катионы при взаимодействии с сильными кислотами.

$$C_6H_6 \xrightarrow[HF\ (\text{жидк.})]{H_2C=CH_2} C_6H_5CH_2CH_3 \quad \text{этилбензол}$$

$$C_6H_6 \xrightarrow[HF\ (\text{жидк.})]{H_2C=CHCH_3} C_6H_5CH(CH_3)_2 \quad \text{изопропилбензол}$$

$$C_6H_6 \xrightarrow[H_3PO_4]{(CH_3)_3COH} C_6H_5C(CH_3)_3 \quad \textit{трет}\text{-бутилбензол}$$

Алкилирование по Фриделю — Крафтсу и сходные с ним реакции имеют два серьезных недостатка. Во-первых, перегруппировки карбокатионов делают невозможным получение алкилбензолов с неразветвленной цепью без примесей изомеров. Во-вторых, трудно остановить реакцию на стадии

моноалкилирования (по причинам, которые нам еще предстоит кратко обсудить); образование полиалкилбензолов может быть основной причиной потерь исходных веществ. К счастью, применение избытка ароматического субстрата подавляет образование продуктов полиалкилирования.

---

13. Предположите два возможных пути получения следующих веществ, исходя из бензола и любых других реагентов.

а) толуол в) *втор*-бутилбензол
б) *трет*-бутилбензол г) этилбензол

14. Укажите причину, по которой жидкий фтористый водород предпочтительнее, чем концентрированная водная бромистоводородная кислота, для реакции пропена с бензолом с образованием изопропилбензола.

АЦИЛИРОВАНИЕ. В этой реакции, сходной с алкилированием по Фриделю — Крафтсу, ацилгалогенид [обычно ацилхлорид RC(O)Cl] реагирует с бензолом в присутствии избытка безводного хлорида алюминия. При этом образуется кетон $R—C(O)—C_6H_5$. Растворителем при таком **ацилировании** обычно служит нитробензол или сероуглерод CS_2*.

$$C_6H_6 + R-C(=O)Cl \xrightarrow[CS_2]{AlCl_3} C_6H_5-C(=O)-R + HCl$$

ацилхлорид (R—алкил или арил) кетон

Начальная стадия реакции ацилирования состоит в образовании комплекса между ацилгалогенидом и хлоридом алюминия. Затем этот комплекс ионизирует с образованием ацилиевого иона $R\overset{\oplus}{C}O$:

$$R-C(=O)Cl + AlCl_3 \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{\oplus}{Cl}-\overset{\ominus}{Al}Cl_3 \longrightarrow R-\overset{\oplus}{C}{=}\ddot{O} + \overset{\ominus}{Al}Cl_4$$

ацилий-катион

Атака бензольного кольца этим ацилий-катионом ведет к образованию конечного продукта.

$$C_6H_6 + R\overset{\oplus}{C}{=}O \rightarrow [C_6H_6^{\oplus}(H)-C(=O)R] \rightarrow C_6H_5-C(=O)-R + H^{\oplus}$$

кетон

Образующийся кетон — достаточно сильное «основание», чтобы образовать устойчивый аддукт с хлоридом алюминия. Это выводит хлорид алю-

---

* Нитробензол сильно уменьшает каталитическую активность $AlCl_3$ и поэтому применяется сравнительно редко. Очень часто в случае доступных ароматических углеводородов растворителем служит избыток последних.— *Прим. ред.*

миния из реакционной среды и вызывает необходимость применения более чем эквимолекулярного количества «катализатора».

$$R{-}C(=O){-}C_6H_5 + AlCl_3 \rightleftharpoons R{-}C(=\overset{\oplus}{O}{-}\overset{\ominus}{Al}Cl_3){-}C_6H_5$$

комплекс кетон—хлорид алюминия

Координация хлорида алюминия по карбонильной группе кетона сказывается также в понижении реакционной способности ароматической π-электронной системы, достаточно сильном, чтобы предотвратить дальнейшее ацилирование. (Поэтому если полиалкилирование бензола — обычное явление, то полиацилирование — весьма редкое.) По окончании реакции к реакционной смеси следует прибавить воду, чтобы высвободить образовавшийся кетон из комплекса *.

$$R{-}C(=\overset{\oplus}{O}{-}\overset{\ominus}{Al}Cl_3){-}C_6H_5 + 3H_2O \longrightarrow RC(O)C_6H_5 + 3HCl + Al(OH)_3$$

Ацильную группу ($R{-}C{\overset{O}{\diagup}}$) можно ввести в бензольное кольцо и с помощью других реагентов. В таком случае эти реагенты, подобно хлорангидридам карбоновых кислот, служат источниками ацилий-ионов. Одним из самых распространенных источников ацилий-ионов являются ангидриды карбоновых кислот, R—C(O)—O—C(O)—R.

$$C_6H_6 + R{-}C(=O){-}O{-}C(=O){-}R \xrightarrow{AlCl_3} \xrightarrow{H_2O} C_6H_5{-}C(=O){-}R + R{-}C(=O){-}OH$$

ангидрид кислоты — ацилированный бензол

Если для ацилирования бензола применяется ангидрид карбоновой кислоты, то для получения ацилий-иона можно использовать хлорид алюминия. Но при этом нужно брать уже не каталитическое, а большее количество хлорида алюминия — фактически *более 2 молей* хлорида алюминия на 1 моль ангидрида кислоты. Из уравнений, приведенных ниже, можно видеть, что 1 моль хлорида алюминия дает устойчивый аддукт с карбоксилатной частью [R—C(O)—O—] молекул ангидрида. (Этот фрагмент молекулы ангидрида уже *не* ацилирует бензол). Второй моль хлорида алюминия связывается при образовании устойчивого аддукта с конечным продуктом реакции.

Общая схема реакции:

$$\underset{\text{ангидрид карбоновой кислоты}}{R{-}C(=O){-}O{-}C(=O){-}R} + AlCl_3 \longrightarrow R{-}C(=O){-}O{-}C(=\overset{\oplus}{O}{-}\overset{\ominus}{Al}Cl_3){-}R \longrightarrow R{-}\overset{\oplus}{C}{=}O + R{-}C(=O){-}O{-}\overset{\ominus}{Al}Cl_3$$

$$R{-}C(=O){-}O{-}\overset{-}{Al}Cl_3\,H^{\oplus} \longrightarrow R{-}C(=O){-}O{-}AlCl_2 + HCl$$

* Практически разложение ведут соляной кислотой со льдом, чтобы обеспечить растворение основных солей алюминия.— *Прим. ред.*

$$\text{H, H} \quad R-\overset{\oplus}{C}=O \longrightarrow \text{H, R, C, O, } \oplus\text{H} \longrightarrow \overset{O}{\overset{\|}{C}}-R + H^{\oplus}$$

$$\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R + AlCl_3 \rightleftarrows \overset{\oplus}{O}-\overset{\ominus}{AlCl_3}, \ \overset{\|}{C}-R$$

В конце концов получившийся кетон освобождается из комплекса хлоридом алюминия при прибавлении воды к реакционной смеси:

$$\overset{\oplus}{O}-\overset{\ominus}{AlCl_3}, \ \overset{\|}{C}-R + 3H_2O \rightarrow \overset{O}{\overset{\|}{C}}-R + Al(OH)_3\downarrow + HCl\uparrow$$

Пример:

$$+ \ CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 \xrightarrow[CS_2]{AlCl_3} \xrightarrow{H_2O} \overset{O \quad CH_3}{C} \quad (70\%)$$

уксусный ангидрид — ацетофенон

---

15. Нарисуйте основные резонансные формы иона $CH_3CO^{\oplus}$.

16. Для ацилирования бензола можно применять карбоновые кислоты RCO_2H. Однако эта реакция требует присутствия сильных кислот, и ее часто проводят в *жидком* фтористом водороде. Фтористый водород выполняет одновременно роль кислоты и растворителя. Этот процесс, так же как и описанные выше, проходит через образование ацилий-иона. Предложите механизм этой реакции.

$$+ R-C\overset{O}{\underset{O-H}{}} \xrightarrow{HF} \overset{O}{\overset{\|}{C}}-R + H_2O$$

ПРЕВРАЩЕНИЕ АЦИЛБЕНЗОЛОВ В АЛКИЛБЕНЗОЛЫ. *В противоположность многим алкил-катионам ацил-катионы не имеют тенденции претерпевать перегруппировки.* Это происходит потому, что в одной из его резонансных форм ацилий-катион имеет полный октет электронов на каждом атоме.

$$R-\overset{\oplus}{C}=\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}} \longleftrightarrow R-C\equiv\overset{\oplus}{O}: \qquad \text{резонанс в ацилий-катионе}$$

Это делает возможным введение в бензольное кольцо одной алкильной группы с неразветвленной цепью атомов в две стадии. Первая стадия заключается в ацилировании бензола такой ацильной группой, в которой R — неразветвленная алкильная цепь. Примером может служить взаимодействие бензола с гептаноилхлоридом $CH_3(CH_2)_5C(O)Cl$:

$$C_6H_6 + CH_3(CH_2)_5\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}Cl \xrightarrow[CS_2]{AlCl_3} \xrightarrow{H_2O} C_6H_5{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}(CH_2)_5CH_3$$

В гептаноильной группе [т. е. $CH_3(CH_2)_5{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}$] все атомы углерода составляют одну неразветвленную цепь. Поэтому если бы мы смогли превратить карбонильную группу гептаноильного фрагмента в метиленовую группу ($>C{=}O \rightarrow {-}CH_2{-}$), то мы ввели бы в молекулу бензола неразветвленную гептильную группу.

$$C_6H_5{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}(CH_2)_5CH_3 \xrightarrow{?} C_6H_5{-}\overset{H}{\underset{H}{C}}{-}(CH_2)_5CH_3$$

На самом деле такое *восстановление* проводится довольно легко. Карбонильную группу, соединенную с бензольным кольцом, можно восстановить до метиленовой группы кипячением кетона в смеси амальгамы цинка и соляной кислоты. Эта реакция называется **восстановлением по Клемменсену.**

Общая схема реакции:

$$C_6H_5{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}R \xrightarrow[\text{кипячение}]{Zn \cdot Hg,\ HCl} C_6H_5{-}\overset{H}{\underset{H}{C}}{-}R$$

Пример:

$$C_6H_5{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}(CH_2)_5CH_3 \xrightarrow[\text{кипячение}]{Zn \cdot Hg,\ HCl} C_6H_5{-}CH_2{-}(CH_2)_5CH_3 \quad (80\%)$$

гептилбензол

Тот факт, что по Клемменсену восстанавливаются кетоны, но не карбоновые кислоты, можно использовать для конденсации новой кольцевой системы с бензольным ядром. Мы уже упомянули все реакции, которые для этого необходимы; все, что остается сделать, это начать с ацилирования *циклическим* ангидридом, а не ациклическим. Приведенная ниже последовательность реакций демонстрирует превращение бензола в нафталин. Последней стадией цепи превращений является *каталитическое дегидрирование*, с помощью которого производится ароматизация шестичленного алициклического кольца. Каталитическому дегидрированию способствует выведение водорода

из сферы реакции по мере его образования (процесс ведут в токе инертного газа, например азота).

ангидрид янтарной кислоты

$\xrightarrow[CS_2]{AlCl_3}$ $\xrightarrow{H_2O}$ $C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-(CH_2)_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$ $\xrightarrow[HCl]{Zn \cdot Hg}$ $C_6H_5-CH_2CH_2CH_2-COOH$ $\xrightarrow{HF\ (жидк.)}$ α-тетралон $\xrightarrow[HCl]{Zn \cdot Hg}$ тетралин

тетралин $\xrightarrow[нагревание]{Pt}$ нафталин $+ 2H_2$

СУЛЬФИРОВАНИЕ. Сульфирование бензола можно осуществить, используя дымящую серную кислоту (серная кислота, содержащая растворенный серный ангидрид SO_3). Она называется «дымящей», потому что избыток SO_3 испаряется в атмосферу и реагирует с влагой воздуха. Продуктом этой реакции оказывается облако из мельчайших капелек серной кислоты. Это облако как бы подымается над дымящей серной кислотой.

$$C_6H_6 \xrightarrow{\text{дымящая серная кислота}} C_6H_5SO_3H$$

Механизм реакции сульфирования не так хорошо изучен, как механизмы нитрования и хлорирования, но представляется вероятным, что главным сульфирующим агентом в дымящей серной кислоте является серный ангидрид SO_3.

Процесс сульфирования начинается с того, что молекула бензола поставляет пару электронов атому серы молекулы серного ангидрида. Сера ведет себя как акцептор электронной пары по двум причинам. Во-первых, три (электроотрицательных) атома кислорода, связанные с атомом серы, делают его электрононенасыщенным. Во-вторых, образующаяся группировка $SO_3^{\ominus}$ резонансно стабилизирована.

$$C_6H_6 + SO_3 \underset{}{\overset{\text{медленно}}{\rightleftharpoons}} [C_6H_6SO_3]\ (\sigma\text{-комплекс, } H,\ SO_3^{\ominus},\ \oplus) \longleftrightarrow \ldots$$

17. Нарисуйте две другие резонансные структуры для

Этот аддукт, σ-комплекс, может затем отщепить протон с образованием аниона бензолсульфокислоты.

$$\text{σ-комплекс} + {}^{\ominus}O-SO_2-OH \rightleftharpoons C_6H_5SO_3^{\ominus} + H_2SO_4$$

анион бензолсульфокислоты

Последним шагом является отрыв анионом бензолсульфокислоты протона от молекулы серной кислоты с образованием бензолсульфокислоты.

$$C_6H_5SO_3^{\ominus} + H_2SO_4 \rightleftharpoons C_6H_5SO_2OH + HSO_4^{\ominus}$$

бензолсульфокислота

Каждая стадия реакции сульфирования обратима, включая и взаимодействие бензола с серным ангидридом. *Так как каждая стадия процесса обратима, то и весь процесс также должен быть обратим.*

Применение дымящей серной кислоты, богатой серным ангидридом, сдвигает равновесие реакции в сторону продукта — бензолсульфокислоты. С другой стороны, при необходимости можно удалить сульфогруппу с бензольного кольца. Чаще всего этого достигают обработкой бензолсульфокислоты водяным паром, нагретым до температуры выше 100 °C («перегретый пар»). В таких условиях бензолсульфокислота превращается в бензол. Эта реакция называется **десульфированием**.

$$C_6H_5SO_3H + H_2O \xrightarrow{\text{нагревание}} C_6H_6 + H_2SO_4 \quad \text{десульфирование}$$

18. а) Напишите отдельные стадии процесса десульфирования бензолсульфокислоты в присутствии перегретого пара и следов серной кислоты. б) Что является электрофильным реагентом, который сначала атакует молекулу бензолсульфокислоты? в) Образования какого продукта вы ожидали бы, если бы перегретый пар был перегретым D_2O?

19. а) Предложите механизм реакции, изображенной ниже. (Какой электрофил начнет эту реакцию?)

$$C_6H_5SO_3H \xrightarrow[FeBr_3]{Br_2} C_6H_5Br$$

б) Основываясь на своих ответах на первую часть этого вопроса и на вопрос задачи 18, решите, может ли электрофильная частица атаковать молекулу монозамещенного бензола по тому положению кольца, которое уже замещено?

Сульфирование отличается от большинства других реакций замещения тем, что оно, во-первых, легко обратимо и, во-вторых, для него характерно наличие небольшого изотопного эффекта. Особенности этой реакции лучше всего объяснить, рассмотрев ее энергетический профиль (рис. 16-3). Энергетический барьер отрыва SO_3 от аддукта SO_3 — бензол должен быть относительно низок, поскольку реакция обратима, и энергетические барьеры по обе стороны от σ-комплекса должны быть приблизительно одной высоты.

Так как для разрыва связи С—D требуется больше энергии, чем для разрыва связи С—Н, то каждый раз, когда молекула проходит через конеч-

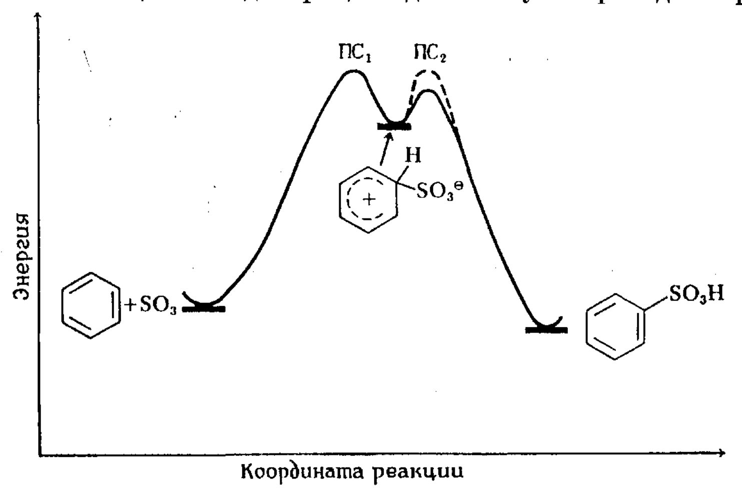


Рис. 16-3. Энергетический профиль реакции сульфирования бензола (———) и пердейтеробензола (— — —).

Поскольку $ПС_1$ и $ПС_2$ очень близки по содержанию энергии, реакция обратима, и скорость прямой реакции уменьшается при замене дейтерия водородом.

ное переходное состояние, для разрыва связи С—D требуется больше энергии, чем для разрыва связи С—Н. Этим и объясняется величина изотопного эффекта $k_H/k_D \approx 2$, наблюдающаяся при сульфировании. (Разумеется, это объяснение было придумано для того, чтобы истолковать наблюдаемые факты. Никто не мог заранее предсказать, что реакция сульфирования окажется необычной.)

Ароматические сульфокислоты — это соединения, содержащие сульфогруппу (SO_3H), связанную с ароматическим кольцом, таким, как бензол. Они подобно серной кислоте легкорастворимы в воде из-за образования водородных связей, обладают сильным коррозионным действием и работать с ними весьма трудно. Из-за большей простоты обработки химики-органики часто вместо сульфирования проводят *сульфохлорирование*. Сульфохлорирование дает сульфохлориды, Ar—SO_2Cl, а большинство арильных сульфохлоридов — твердые вещества, с которыми легко работать и которые могут быть превращены в сульфокислоты кипячением с водой. Сульфохлорирование осуществляют с помощью хлорсульфокислоты; для сульфохлорирования, так же как и для сульфирования, катализатор, подобный хлориду алюминия, не нужен.

$$C_6H_6 + 2Cl-\overset{O}{\underset{O}{\overset{\|}{\underset{\|}{S}}}}-OH \rightarrow C_6H_5-\overset{O}{\underset{O}{\overset{\|}{\underset{\|}{S}}}}-Cl + HCl + H_2SO_4$$ **сульфохлорирование**

хлорсульфоновая кислота — бензолсульфохлорид

$$C_6H_5SO_3H + HCl \xleftarrow[\text{нагревание}]{H_2O} \text{бензолсульфохлорид}$$

ВОДОРОДНЫЙ ОБМЕН И ПРОТОНИРОВАНИЕ. Бензол, смешанный с дейтерированной серной кислотой D_2SO_4, медленно превращается в пердейтеробензол C_6D_6. Эта реакция протекает гораздо быстрее, чем сульфирование, и поэтому побочного образования значительных количеств бензолсульфокислоты не происходит.

$$C_6H_6 + D_2SO_4 \rightleftarrows [C_6H_6D]^{\oplus}\,DSO_4^{\ominus} \rightleftarrows C_6H_5D + HDSO_4$$

Легкость водородного обмена между бензолом и различными кислотами увеличивается по мере возрастания силы этих кислот: $D_2SO_4 > D_3\overset{+}{O} > C_6H_5OD \gg D_2O$. Стадией, лимитирующей скорость процессов изотопного обмена, является образование σ-комплекса.

16.5 ПРОТОНИРОВАНИЕ МЕТИЛИРОВАННЫХ БЕНЗОЛОВ — ПОДТВЕРЖДЕНИЕ СУЩЕСТВОВАНИЯ σ-КОМПЛЕКСОВ

До сих пор мы просто постулировали существование различных комплексов бензола с электрофильными частицами. Но химики не удовлетворяются одним постулированием существования интермедиатов в тех или иных реакциях. Они всегда стараются доказать, что эти интермедиаты действительно существуют. В этой главе мы рассмотрим некоторые факты, свидетельствующие в пользу существования устойчивых комплексов электрофильных реагентов с производными бензола. Для простоты в качестве типичного электрофила мы возьмем протон. Но бо́льшую часть того, что мы будем говорить для случая протона, можно с успехом отнести и к другим электрофильным частицам.

Доказательством того, что в реакции участвует ионный интермедиат, служит и тот факт, что раствор толуола в жидком фтористом водороде проводит электричество лучше, чем любой из компонентов смеси в отдельности. То есть, по-видимому, толуол и фтористый водород реагируют с образованием соли. Наиболее убедительным является, пожалуй, выделение соли фтористоводородной кислоты и толуола, в которой имеется электрофильный атом водорода (H) в *пара*-положении к метильной группе.

$$CH_3C_6H_5 + HF \underset{}{\overset{-80^{\circ}C}{\rightleftarrows}} [CH_3C_6H_6]^{+}\ F^{\ominus}$$

п-протонированный толуол

Если такие соли находятся в равновесии с углеводородами и если повышение концентрации соли увеличивает электропроводность раствора, то изменение числа метильных групп (стабилизирующих положительный заряд) и их положения в бензольном кольце должно влиять на электропроводность растворов метилированных бензолов в жидком фтористом водороде. Данные табл. 16-1 это подтверждают; раствор гексаметилбензола обладает приблизительно в 10^5 раз большей электропроводностью, чем раствор *п*-ксилола.

Можем ли мы объяснить, почему, например, раствор 1,3,5-триметилбензола (мезитилена) в жидком фтористом водороде лучше проводит электричество, чем раствор в том же самом растворителе 1,4-диметилбензола (*п*-

Таблица 16-1

Относительная электропроводность метилированных бензолов во фтористом водороде

Соединение	Относительная электропроводность
Метилбензол	<1
1,4-Диметилбензол	1
1,2-Диметилбензол	1
1,3-Диметилбензол	26
1,2,4,5-Тетраметилбензол	140
1,2,3,4-Тетраметилбензол	400
1,3,5-Триметилбензол	13 000
1,2,3,4,5,6-Гексаметилбензол	97 000

ксилола)? Другими словами, почему катион, получающийся при протонировании мезитилена, более устойчив, чем катион, получающийся при протонировании *п*-ксилола? Отвечая на этот вопрос, нам необходимо еще выяснить, в *каком месте* можно ожидать протонирования алкилбензолов.

Мезитилен может в принципе протонироваться как по C1-атому (углерод, к которому присоединена метильная группа), так и по атому C2 (углерод, к которому присоединен атом водорода). Протонирование по C2 дает катион, который стабилизируется делокализацией заряда по кольцу и поляризацией и гиперконъюгационными эффектами всех трех метильных групп (см. резонансные структуры, приведенные ниже). В противоположность этому протонирование по C1 дает катион, который может быть стабилизирован резонансом в кольце, но не может непосредственно стабилизироваться тремя метильными группами. Поэтому мы можем предсказать, что мезитилен будет протонироваться по C2, образовывая, таким образом, наиболее устойчивый катион.

Протонирование *п*-ксилола может также происходить либо по C1, либо по C2. Катион, получающийся при протонировании по C1, стабилизирован делокализацией заряда по кольцу и метильной группой при C4. Катион, получающийся при протонировании по C2, будет стабилизирован делокализацией заряда по кольцу и метильной группой при C1. Поэтому, учитывая, что значительная стабилизация, обусловленная делокализацией по кольцу и метильной группой, одинакова для протонирования как по C1, так и по C2, трудно

предсказать, будет ли протонирование *п*-ксилола происходить по C1 или по C2.

протонирование по C1

протонирование по C2

п-ксилол

Сравнивая результаты двух предыдущих параграфов, можно прийти к следующему выводу: протонирование *п*-ксилола как по атому C1, так и по атому C2 дает катион, который стабилизируется делокализацией по кольцу и *одной* метильной группой, тогда как протонирование мезитилена по атому C2 (который, как мы выяснили, является предпочтительным местом протонирования) дает катион, который стабилизируется делокализацией по кольцу и *тремя* метильными группами. Следовательно, мезитилен, протонированный по C2, более устойчив, чем *п*-ксилол, протонированный по C1 или по C2; а раз так, то мезитилен даст большую концентрацию соли в жидком фтористом водороде, чем *п*-ксилол. Аналогичные доводы могут быть приведены для объяснения других данных таблицы 16-1.

---

20. Считая, что стабилизация вследствие гиперконъюгации может быть изображена следующим образом: $C—CH_3 \leftrightarrow C{=}CH_2\ H^{\oplus}$, объясните, почему для *п*-протонированного толуола можно нарисовать шесть резонансных структур. Нарисуйте их.

21. *м*-Ксилол может быть протонирован по четырем различным положениям. Два протонированных *м*-ксилола сравнительно устойчивы, тогда как два других сравнительно нестабильны. Нарисуйте формулы этих четырех веществ и скажите, какие из них более устойчивы. Объясните ваши ответы.

22. Изобразите возможные протонированные *о*- и *м*-ксилолы (см. задачу 21). Применяя эти формулы, объясните, почему *м*-ксилол — более сильное основание, чем *о*-ксилол.

23. Сколько возможно различных монопротонированных 1,2,3,4,5,6-гексаметилбензолов? Почему дипротонирование этого соединения менее вероятно, чем монопротонирование?

16.6 ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В АРОМАТИЧЕСКОМ РЯДУ

Аналогично тому как метильные группы определяют степень и направление протонирования метилированных бензолов, каждый имеющийся в кольце заместитель влияет на дальнейшее течение электрофильного замещения. Это влияние находит выражение в двух явлениях: а) общем увеличении или уменьшении скорости замещения и б) направлении вступающих заместителей в определенные положения относительно уже имеющегося заместителя.

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ. В активированном комплексе, предшествующем образованию σ-комплекса ($ПС_2$ на рис. 16-2), π-электронная система бензольного ядра обладает некоторым положительным зарядом. Если мы аппроксимируем этот комплекс бензониевым ионом (σ-комплексом), который из него образуется, то будет разумно предположить, что те же факторы, которые стабилизируют бензониевый ион, должны стабилизировать

и активированный комплекс, ведущий к нему, и, следовательно, повышать скорость данной конкретной реакции замещения. И наоборот, все, что дестабилизирует бензониевый ион, должно дестабилизировать и активированный комплекс, ведущий к нему, и понижать скорость данной конкретной реакции замещения. Таким образом, заместители, имеющиеся в бензольном кольце, могут как активировать, так и дезактивировать кольцо по отношению к дальнейшему замещению. Это влияние заместителей колеблется от слабого до очень сильного, причем оно зависит в основном от характера заместителя. В табл. 16-2 приведены обычные дезактивирующие и активирующие группы.

Таблица 16-2

Влияние уже имеющихся в ядре заместителей на электрофильное замещение

орто, пара-Ориентанты	*мета*-Ориентанты
Активирующие [a]	*Дезактивирующие*
—OH	—CN
$—NH_2$, —NHR, $—NR_2$	$—CO_2H$
—OR	$—CO_2R$
—NHC(O)R	—CHO
—алкил	—COR
—арил	$—NO_2$
Дезактивирующие	$—\overset{\oplus}{N}R_3$
—галоген	$—SO_3H$
	$—SO_2OR$

[a] Чем выше находится заместитель в колонке таблицы, тем более сильными активирующими свойствами он обладает.

Какова же причина такого разделения заместителей на две группы в табл. 16-2? В двух словах это можно объяснить так: любой заместитель, присутствующий в кольце и сообщающий ему положительный заряд (полный или частичный), будет дезактивировать кольцо. Эта дезактивация отражает увеличение энергии активированного комплекса, ведущего к σ-комплексу, вызванное взаимодействием в кольце двух одноименных зарядов (одного от электрофильной частицы, другого — от заместителя). К числу групп, дезактивирующих бензольное кольцо, относятся $—NO_2$, $—CF_3$, $—SO_3H$, $—NR_3$ и —CN. Даже индуктивный эффект галогенов достаточен для уменьшения скорости замещения галогенбензолов по сравнению с незамещенным бензолом.

атакуется ионом $NO_2^{\oplus}$ медленнее, чем

NO_2, H и — менее устойчивы, чем

$C_6H_5CF_3$ атакуется $(CH_3)_3CCl/AlCl_3$ медленнее, чем C_6H_6

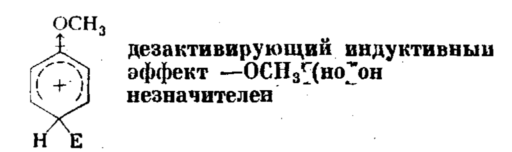
σ-комплексы $CF_3C_6H_5^{+}C(CH_3)_3$ (орто, мета и пара) менее устойчивы, чем $C_6H_6^{+}C(CH_3)_3$

Эффект может быть и весьма сильным. Например, реакции Фриделя — Крафтса с ароматическими соединениями, дезактивированными в большей степени, чем арилгалогениды, обычно вообще не протекают. Этим, кстати, объясняется, почему нитробензол можно использовать в качестве растворителя в реакциях алкилирования по Фриделю — Крафтсу, причем алкилирования самого нитробензола не происходит.

$$C_6H_5NO_2 \xrightarrow[AlCl_3]{RC(O)Cl} \text{реакция не идет}$$

С другой стороны, группы, которые стабилизируют заряд в активированном комплексе или в σ-комплексе, активируют и бензольное кольцо. Обычные активирующие группы, кроме алкильных, содержат хотя бы одну свободную электронную пару у того атома, которым заместитель привязан к кольцу. К числу таких групп относятся $—NH_2$, $—OH$, $—OR$, $—NHR$, $—NR_2$ и $—NH—C(O)R$.

Рассмотрим, например, влияние метоксигруппы $—OCH_3$. Так как метоксигруппа соединяется с бензольным кольцом через атом кислорода (электроотрицательный), то благодаря его индуктивному эффекту эта группа должна оттягивать на себя электроны кольца. *Если бы это был единственный эффект*, которым обладает метоксигруппа, то она должна была бы быть дезактивирующей. Но так как опыт показывает, что метоксигруппа является сильным активатором, то мы должны учесть и другие факторы.



Мы уже знаем, что бензониевый ион может быть стабилизирован, если имеющийся на нем положительный заряд делокализован по кольцу.

Структуры 1 ↔ 2 ↔ 3 (H, E)

Если метоксигруппа соединена с одним из атомов кольца, несущим этот положительный заряд, то она может стабилизировать его еще сильнее, поставляя в кольцо несвязывающую электронную пару атома кислорода. След-

ствием этого в свою очередь является возникновение положительного заряда теперь уже на атоме кислорода. В результате этого добавляется еще одна резонансная структура (4, см. ниже) к резонансному гибриду и таким образом стабилизирует его.

Анизол $C_6H_5OCH_3$ фактически гораздо легче вступает в реакцию замещения, чем бензол. Например, анизол бромируется ($Br_2/FeBr_3$) намного скорее бензола. Следовательно, мы можем заключить, что *для метоксигруппы* резонансный эффект гораздо важнее, чем индуктивный.

---

24. а) Изобразите четыре основные резонансные структуры следующего комплекса:

б) Возможно ли нарисовать четыре основные резонансные структуры для следующего комплекса? Объясните ваш ответ.

в) Какой из следующих катионов будет более устойчив? Почему?

Для галогенбензолов можно нарисовать резонансные структуры, подобные тем, что изображены для замещенного анизола; и все же замещение в галогенбензолах хотя бы частично контролируется (дезактивирующим) индуктивным эффектом. *Почему же галогены являются дезактивирующими заместителями?*

Единственным объяснением является то, что резонанс такого типа, как показано выше, требует перекрывания $2p$-орбиталей атома углерода с $3p$-орбиталями атома хлора. Так как в сопряжение вовлекаются при этом электроны различных квантовых уровней, это сопряжение не будет так эффективно, как сопряжение углерод — азот или углерод — кислород. Поэтому индуктивный эффект в случае галогенбензолов преобладает над резонансным.

ОРИЕНТАЦИЯ. Заместители, уже имеющиеся в кольце, разделяются обычно по своему действию на *о*,*п*-ориентанты (заставляющие вступать новый заместитель в *орто*- или *пара*-положение по отношению к уже имеющемуся заместителю) и *м*-ориентанты (заставляющие вступать новый заместитель в *мета*-положение по отношению к уже имеющемуся заместителю). **Все обычные *о*,*п*-ориентанты, кроме галогенов, активируют также кольцо, все *м*-ориентанты его дезактивируют. Галогены являются *о*,*п*-ориентантами, но в то же время дезактивируют кольцо.**

NO_2 (дезактивирует, *м*-ориентант)
о, *м*, *п* — наиболее легко атакуемое положение (*м*)

обычное поведение

OCH_3 (активирует, *о*,*п*-ориентант)
о, *м*, *п* — наиболее легко атакуемые положения (*о*, *п*)

Cl (дезактивирует; *о*,*п*-ориентант)
о, *м*, *п* — наиболее легко атакуемые положения (*о*, *п*)

необычное поведение

Большинство реакций электрофильного замещения в ароматическом ряду проводят в таких условиях, которые ограничивают возможность изомеризации первоначально образующихся соединений. Поэтому наблюдаемое распределение продуктов реакции (т. е. отношение изомеров *о* : *м* : *п*) определяется сравнительной легкостью атаки *о*-, *м*- или *п*-положений (по отношению к имеющемуся заместителю) электрофильным агентом. Иными словами, *электрофильное замещение в ароматическом ряду обычно подвержено кинетическому, но не термодинамическому контролю* *. Теперь рассмотрим, как типичный *м*-ориентант — нитрогруппа — и типичный *о*,*п*-ориентант — метоксигруппа — осуществляют контроль за направлением атаки электрофильным агентом замещенного бензольного ядра.

Из уравнений, приведенных ниже, можно видеть, что присутствие в кольце нитрогруппы вызывает наличие положительного заряда как раз на том атоме углерода, который будет нести положительный заряд в случае атаки электрофильным агентом *о*- или *п*-положений по отношению к $—NO_2$. Однако два положительных заряда никогда не будут находиться рядом, если электрофильный агент будет атаковать *м*-положение по отношению к $—NO_2$. Таким образом, *м*-замещенный интермедиат оказывается более стабильным не потому, что *мета*-положение активировано, а потому, что оно дезактивировано

* Это представление использовано в задаче 55.

менее, чем *о*- и *п*-положения. Дезактивирующие *мета*-ориентанты дезактивируют все положения кольца по сравнению с незамещенным бензолом!

$E^{\oplus}$ *орто*-атака … невыгодно

$E^{\oplus}$ *пара*-атака … невыгодно

$E^{\oplus}$ *мета*-атака

Активирующая группа, подобная метоксигруппе ($—OCH_3$), стабилизирует положительный заряд, возникающий в активированном комплексе, тогда, когда этот заряд находится на атоме углерода, несущем метоксигруппу. Так как такие дополнительные резонансные структуры возможны только при атаке *о*- или *п*-положений, то $—OCH_3$ и другие доноры электронной пары являются *о*,*п*-ориентантами. (Это подразумевалось нами выше при обсуждении реакционной способности анизола.)

$E^{\oplus}$ *орто*-атака

$E^{\oplus}$ *пара*-атака

$E^{\oplus}$ *мета*-атака

Экспериментальные *факты* приводят к заключению, что несмотря на то, что индуктивный эффект галогенов вызывает дезактивацию кольца (см. выше), их способность выступать в качестве доноров электронной пары все же возвращает их в ряд *о,п*-ориентантов.

Объяснить, почему алкильная группа является *о,п*-ориентантом, мы сможем, припомнив наши рассуждения относительно протонирования мезитилена (разд. 16.5). Метильная группа сможет делокализовать положительный заряд только в том случае, если вступающая электрофильная частица будет атаковать *о*- или *п*-положение толуола.

орто *мета* *пара*

Ниже приведено несколько примеров этого «направляющего влияния»:

$\xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3}$

нитробензол — *м*-динитробензол (93%)

$\xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3}$

бензойная кислота — *м*-нитробензойная кислота (80%)

$\xrightarrow[SO_3,\ 0°C]{H_2SO_4}$

толуол — *о*-толуолсульфокислота (43%) + *п*-толуолсульфокислота (53%)

$\xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3}$

хлорбензол — *о*-хлорнитробензол (30%) + *п*-хлорнитробензол (70%)

$$\text{ацетанилид (C}_6\text{H}_5\text{NHCOCH}_3) \xrightarrow{HNO_3} \text{о-нитроацетанилид (5\%)} + \text{п-нитроацетанилид (95\%)}$$

NHCOCH$_3$ — ацетанилид; NHCOCH$_3$, NO$_2$ — *о*-нитроацетанилид (5%); NHCOCH$_3$, NO$_2$ — *п*-нитроацетанилид (95%)

---

25. С помощью структурных формул объясните, почему —OH является *о*,*п*-ориентантом, и определите, является ли группа $—O^{\ominus}$ *о*,*п*- или *м*-ориентантом.

26. Анилин, существующий главным образом в виде иона анилиния $C_6H_5\overset{\oplus}{N}H_3$, даже в разбавленном растворе кислоты претерпевает *о*,*п*-замещение. Объясните это.

Ниже приведен ряд *о*,*п*-ориентантов в порядке убывания их ориентирующей способности:

$$—O^{\ominus} > —NH_2 > —OR > —H > —Hal > —NO_2 > —CN$$

ВСЕ ИЛИ НИЧЕГО? Хотя заместители и подразделяются для удобства на два класса — *о*,*п*- или *м*-ориентанты, однако практически существует очень мало реакций, в которых образовывались бы только *о*,*п*- или только *м*-замещенные продукты. Большинство реакций приводит к получению всех трех изомеров, и «ориентирующее влияние» заместителя, уже присутствующего в кольце, сказывается просто в том, какой из них образуется в избытке. Более того, *о*,*п*-часть продуктов реакции редко состоит точно из 67% *орто*- и 33% *пара*-изомеров, как это должно было бы быть согласно статистическому распределению. Например, нитрование бромбензола дает 62% *п*-бромнитробензола, 37% *о*-бромнитробензола и 1% *м*-бромнитробензола:

$$C_6H_5Br \xrightarrow{[NO_2^{\oplus}]} \text{о-BrC}_6H_4NO_2\ (37\%) + \text{п-BrC}_6H_4NO_2\ (62\%) + \text{м-BrC}_6H_4NO_2\ (1\%)$$

---

27. Объясните, почему случайная (т. е. статистическая) атака молекулы монозамещенного бензола должна в 40% случаев приводить к *орто*- или *мета*-замещению и только в 20% случаев — к *пара*-замещению? Считайте, что замещенный атом углерода атаке не подвергается.

Полное разграничение между *о*,*п*- и *м*-ориентациями при электрофильном замещении наблюдается редко, потому что всегда найдется несколько таких ситуаций, когда реагирующие частицы обладают достаточной энергией для преодоления более высокого барьера, а значит, и для протекания реакции с большей энергией активации. Данные табл. 16-3 иллюстрируют это положение, а также показывают нам, что большинство заместителей дают больше продуктов *пара*-замещения, чем *орто*-замещения. Причиной тому служат в основном стерические факторы: в активированном комплексе, ведущем к *пара*-атаке, взаимодействие слабее, чем в комплексе, ведущем к *орто*-атаке. Это можно ясно увидеть, если аппроксимировать геометрию активиро-

Таблица 16-3

Распределение изомеров при нитровании производных бензола

G	Распределение продуктов, %		
	орто	*пара*	*мета*
$—CH_3$	58	38	4
—F	12	88	—
—Cl	30	70	—
—Br	37	62	1
—I	38	60	2
$—CO_2H$	19	1	80
$—CONH_2$	27	<3	70
$—\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3$	—	11	89

ванного комплекса, ведущего к образованию σ-комплекса, геометрией самого σ-комплекса.

орто-атака *пара*-атака

16.7 СИНТЕЗЫ ЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОЛОВ

Планируя синтезы замещенных бензолов, особенно важно принимать во внимание ориентирующее влияние заместителя, уже присутствующего в кольце. Например, хлорирование нитробензола дает *м*-хлорнитробензол, тогда как нитрование хлорбензола — смесь *о*- и *п*-хлорнитробензолов. Следовательно, если исходить из бензола, то для получения *мета*-изомера нитрование должно предшествовать хлорированию, а для получения *орто*- и *пара*-изомеров, наоборот, оно должно следовать за хлорированием.

Приведенные ниже примеры синтезов иллюстрируют вышесказанное и, в частности, следующие основные положения:

1. Если бензольное кольцо содержит две активирующие группы, то более сильный активатор контролирует вступление третьего заместителя.

2. Если бензольное кольцо содержит активатор и дезактиватор, то контролирует вступление третьего заместителя активирующая группа.

3. Стерически весьма маловероятно, чтобы в случае двух находящихся в *мета*-положении по отношению друг к другу заместителей независимо от их ориентирующего влияния вступающая группа разместилась между ними.

4. Обратимый характер реакции сульфирования обусловливает возможность ее использования для временного блокирования какого-либо положения, а также для введения дейтерия в бензольное кольцо.

4-нитрофенол $\xrightarrow{Br_2}$ 2-бром-4-нитрофенол

2-нитрофенол $\xrightarrow{SO_3}$ 4-окси-3-нитробензолсульфокислота

м-ксилол $\xrightarrow[FeBr_3]{Br_2}$ 1-бром-2,4-диметилбензол

м-нитроанизол $\xrightarrow{NO_2^{\oplus}}$ 1-метокси-2,5-динитробензол + 1-метокси-3,4-динитробензол

толуол $\xrightarrow{SO_3}$ *п*-толуолсульфокислота $\xrightarrow[AlCl_3]{Br_2}$ 3-бром-4-метилбензолсульфокислота $\xrightarrow[120°C]{H_2O}$ *о*-бромтолуол (свободный от *п*-изомера)

$C(CH_3)_3$ — $\xrightarrow[0°C]{SO_3}$ — $C(CH_3)_3$, SO_3H — $\xrightarrow[120°C]{D_2O}$ — $C(CH_3)_3$, D

трет-бутилбензол — *п*-дейтеро-*трет*-бутилбензол

CH_3, NH_2 — $\xrightarrow{Cl_2}$ — CH_3, Cl, NH_2 ≫ CH_3, Cl, NH_2

п-толуидин — 2-хлор-4-метиланилин — 3-хлор-4-метиланилин

CH_3, Cl — $\xrightarrow[FeBr_3]{Br_2}$ — CH_3, Br, Cl + CH_3, Br, Cl

п-хлортолуол — 2-бром-4-хлортолуол — 3-бром-4-хлортолуол

CH_3, CH_3, CH_3 — $\xrightarrow[SO_3]{H_2SO_4}$ — CH_3, CH_3, HO_3S, CH_3 — $\xrightarrow[H^{\oplus}]{Br_2}$ — CH_3, CH_3, HO_3S, Br, CH_3 — $\xrightarrow[120°C]{H_2O}$ — CH_3, CH_3, Br, CH_3

1, 2. 4-триметилбензол — 2, 4, 5-триметилбензолсульфокислота — 3-бром-2, 4, 5-триметилбензолсульфокислота — 3-бром-1, 2, 4-триметилбензол

---

28. Укажите основной продукт (или продукты) следующих реакций:

а) $C_6H_5Br + Cl_2 \xrightarrow{AlCl_3}$

б) $C_6H_5CH_3 + CH_3CH_2C(O)Cl \xrightarrow{AlCl_3}$

в) $C_6H_5C(CH_3)_3 + I_2 \xrightarrow{HNO_3}$

г) $C_6H_5—CH_2—C_6H_4—OCH_3 + Br_2 \xrightarrow{FeBr_3}$

д) $C_6H_5—SO_3H + NO_2\ BF_4^{\ominus} \longrightarrow$

16.8 РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АЛКИЛЬНЫХ ГРУПП, СОЕДИНЕННЫХ С БЕНЗОЛЬНЫМ КОЛЬЦОМ

В данном разделе мы рассмотрим две реакции ароматических углеводородов, которые не являются реакциями электрофильного замещения. Обе они связаны с реакционной способностью атомов углерода, соседних с бензольным ядром, так называемых *бензильных* атомов углерода. Эти атомы благодаря близости к бензольному ядру более реакционноспособны, чем другие атомы алкильных боковых цепей.

ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ БОКОВЫХ АЛКИЛЬНЫХ ЦЕПЕЙ. Если в присутствии хлорида алюминия (ионные условия) галогенирование алкилбензолов приводит к замещению в кольце, то свободнорадикальное галогенирование приводит к замещению в боковой цепи.

C_6H_5—алкил; $X_2/h\nu$; X_2/AlX_3

влияние условий на направление галогенирования

Общий механизм этого процесса включает следующие стадии:

А. $X_2 \xrightarrow{h\nu} 2X\cdot$

Б. $X\cdot + C_6H_5CHR_2 \rightarrow C_6H_5\dot{C}R_2 + HX$

В. $C_6H_5\dot{C}R_2 + X_2 \rightarrow C_6H_5CXR_2 + X\cdot$

Г. $2X\cdot \rightarrow X_2$

Из этой схемы видно, что атом галогена отрывает именно бензильный атом водорода (стадия Б). Это происходит потому, что образующийся таким образом алкильный радикал $C_6H_5\dot{C}R_2$ резонансно стабилизирован. Резонансная стабилизация неспаренного электрона изображена ниже.

резонансно стабилизированный бензильный радикал — изогнутые стрелки с одним острием изображают делокализацию одного электрона

29. Свободнорадикальное хлорирование этилбензола дает 91% 1-хлор-1-фенилэтана и 9% 2-хлор-1-фенилэтана. а) Каким было бы соотношение продуктов реакции, если бы распределение продуктов было бы полностью статистическим? б) Почему основной продукт реакции — 1-хлор-1-фенилэтан? в) Напишите стадии процесса, в результате которого образуется 2-хлор-1-фенилэтан.

Схема на рис. 16-4 показывает, как эта реакция может быть использована для синтеза ряда производных бензола.

Рис. 16-4. Примеры синтезов, исходя из бензилгалогенидов.
Предложите механизмы для превращений, изображенных в правой части схемы.

ОКИСЛЕНИЕ БОКОВОЙ ЦЕПИ. В то время как алканы и бензол относительно устойчивы к окислению перманганатом калия в водном растворе щелочи, алкильные группы, связанные с бензольным кольцом, в жестких условиях окисляются до карбоксильной группы (окисление требует кипячения в течение нескольких часов). Тем не менее алкильные группы, в которых нет бензильных атомов водорода (например, как в *трет*-бутилбензоле), и в этих условиях окисляются с трудом.

Общие схемы реакций:

А. $C_6H_5-C(H)(R)-R \xrightarrow[OH^{\ominus},\ \text{нагревание}]{MnO_4^{\ominus},\ H_2O} \xrightarrow{H^{\oplus}} C_6H_5-C(=O)-OH$

Б. $C_6H_5-C(R)(R)-R \xrightarrow[OH^{\ominus},\ \text{нагревание}]{MnO_4^{\ominus},\ H_2O} \xrightarrow{H^{\oplus}}$ реакция не идет

Примеры:

$C_6H_6 \xrightarrow[OH^{\ominus}/H_2O,\ \text{нагревание}]{MnO_4^{\ominus}}$ реакция не идет

$p\text{-}ClC_6H_4CH_3 \xrightarrow[OH^{\ominus}/H_2O,\ \text{нагревание}]{MnO_4^{\ominus}} \xrightarrow{H^{\oplus}} p\text{-}ClC_6H_4CO_2H$

п-хлорбензойная кислота

Br

$(CH_2)_3CH_3$ $\xrightarrow[OH^{\ominus}/H_2O,\ нагревание]{MnO_4^{\ominus}}$ $\xrightarrow{H^{\oplus}}$ Br, CO_2H

м-бромбензойная кислота

$C(CH_3)_3$ $\xrightarrow[OH^{\ominus}/H_2O,\ нагревание]{MnO_4^{\ominus}}$ $\xrightarrow{H^{\oplus}}$ реакция не идет

Так как все бензолкарбоновые кислоты — твердые вещества, то реакция окисления удобна для превращения алкилбензолов, которые часто представляют собой жидкости, в твердые производные.

CH_3, CH_3 $\xrightarrow{[O]}$ CO_2H, CO_2H фталевая кислота, т. пл. 231° С

т. кип. 144° С

CH_3, CH_3 $\xrightarrow{[O]}$ CO_2H, CO_2H изофталевая кислота, т. пл. 348° С

т. кип. 139° С

CH_3, CH_3 $\xrightarrow{[O]}$ CO_2H, CO_2H терефталевая кислота, т. пл. > 300° С

т. кип. 138° С

Функциональные группы, окисляющиеся обычно в более мягких условиях, в таких жестких условиях также, разумеется, окисляются. Одновременно с алкильной боковой цепью окисляются, например, такие функциональные группы, как —С(О)Н, $—CH_2OH$, $—\overset{|}{C}{=}C—$ и $—C{\equiv}C—$. Ниже приведены примеры:

CHO, CH_3 $\xrightarrow[OH^{\ominus},\ нагревание]{MnO_4^{\ominus}}$ $\xrightarrow{H^{\oplus}}$ CO_2H, CO_2H $\xleftarrow{H^{\oplus}}$ $\xleftarrow[OH^{\ominus},\ нагревание]{MnO_4^{\ominus}}$ CH_2OH, CH_3

$\uparrow H^{\oplus}$

$OH^{\ominus}$, нагревание $\uparrow MnO_4^{\ominus}$

$CH{=}CH_2$, H_3C

30. Какие арильные производные получатся при окислении следующих соединений горячим щелочным раствором перманганата калия с последующим подкислением?

а) (2-хлортолуол: Cl, CH_3) д) $C_6H_5-CH_2CH_2-C_6H_5$

б) (Cl, $CH(OH)CH_2CH_3$) е) $CHO-C_6H_4-CH_2CH_2-C_6H_4-NO_2$

в) (Cl, $C\equiv CH$) ж) $C_6H_5-CH(CHO)CH_2-C_6H_4-NO_2$

г) (дибензоциклооктатетраен) з) $C_6H_5-CH_2CH_2-C_6H_3(NO_2)(CHO)$

16.9 НАФТАЛИН

Соединения, содержащие два или более конденсированных бензольных кольца, называются полиядерными ароматическими углеводородами. В этом разделе мы рассмотрим наиболее распространенное полиядерное ароматическое соединение — нафталин $C_{10}H_{10}$.

(8, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7; α, α, β, β, β, β, α, α) нумерация положений в молекуле нафталина

РЕАКЦИИ. При электрофильной атаке нафталина образуется 1- или α-замещенный продукт. Например, бромирование нафталина приводит в основном к 1-бромнафталину:

$$\xrightarrow[-HBr]{Br_2}$$ (1-бромнафталин, Br) катализатора для галогенирования не требуется

Такое поведение можно объяснить, сравнив два катиона, образующиеся при атаке по C1 и по C2, и приняв во внимание, что для катиона, ведущего к замещению по C1, можно нарисовать больше формул Кекуле, *содержащих бензольное кольцо.*

(H E ... ⊕ ↔ ... ⊕ ↔ ... +) **А**

(⊕ H E ↔ H E ⊕ ↔ + H E) **Б**

Сульфирование нафталина осложняется обратимостью процесса сульфирования. При 50 °С нафталин дает 1-нафталинсульфокислоту — продукт кинетически контролируемой реакции. При 150 °С основным продуктом является 2-нафталинсульфокислота — соединение, термодинамически более выгодное.

H_2SO_4 SO_3H SO_3H

кинетический продукт

термодинамический продукт

1-Нафталинсульфокислота менее устойчива, чем 2-нафталинсульфокислота, из-за отталкивания между сульфогруппой при C1 и протоном при C8. В 2-нафталинсульфокислоте такое отталкивание отсутствует.

H O O S OH

дестабилизирующее взаимодействие в молекуле 1-нафталинсульфокислоты

Сложности, с которыми связано замещение в нафталине, проявляются при **ацилировании нафталина** ацетилхлоридом и $AlCl_3$. При проведении реакции в нитробензоле основным продуктом является 2-ацетилнафталин, а в сероуглероде — 1-ацетилнафталин. Возможно, это объясняется большим объемом комплекса CH_3COCl: $AlCl_3$:$C_6H_5NO_2$ по сравнению с комплексом CH_3COCl: $AlCl_3$:CS_2. (Подумайте, какое влияние должен оказывать объем комплекса?).

CH_3COCl / $AlCl_3$ $C_6H_5NO_2$ O C—CH

2-ацетилнафталин

CS_2 O C CH_3

1-ацетилнафталин

Ниже приведены пути синтеза некоторых важных производных нафталина.

HNO_3/H_2SO_4 → 1-нитронафталин (NO_2)

Br_2, CH_3CO_2H/H_2O → 1-бромнафталин (Br)

CH_3COCl, CS_2, $AlCl_3$ → 1-ацетилнафталин (75%) + 2-ацетилнафталин (25%)

CH_3COCl, $C_6H_5NO_2$, $AlCl_3$ → 2-ацетилнафталин

H_2SO_4, 50°C → нафталин-1-сульфокислота (SO_3H)

H_2SO_4, 150°C → нафталин-2-сульфокислота (SO_3H)

ОКИСЛЕНИЕ. Обычно полиядерные ароматические соединения более реакционноспособны, чем бензол. Это объясняют более низкой энергией резонанса, приходящейся *на одно кольцо* полициклической системы. Так, нафталин окисляется до фталевой кислоты $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$.

$$\text{нафталин} \xrightarrow[H_2SO_4]{Cr_2O_7^{2\ominus}} C_6H_4(CO_2H)_2$$

фталевая кислота

Если в молекуле нафталина имеется заместитель, то окисляется более активированное кольцо:

$$\text{1-нитронафталин} \xrightarrow[H_2SO_4]{CrO_7^{2\ominus}} NO_2C_6H_3(CO_2H)_2$$

OCH_3 — $\xrightarrow[H_2SO_4]{Cr_2O_7^{2-}}$ — CO_2H, CO_2H

ВОССТАНОВЛЕНИЕ. Как и в случае бензола, каталитическое восстановление нафталина происходит только в жестких условиях. Частичного восстановления нафталина — до тетралина — можно достигнуть действием амальгамы натрия в этаноле (источник водорода).

$\xrightarrow[\text{нагревание, давление}]{H_2/Ni}$

декалин

$\xrightarrow[C_2H_5OH]{Na \cdot Hg}$

тетралин

НАФТАЛИН В ЖИВОМ ОРГАНИЗМЕ. Мы уже говорили о том, что окружающая среда «заражена» углеводородами. Хотя мы сейчас весьма обеспокоены склонностью человека к загрязнению окружающей среды, нам следует также отдавать себе полный отчет в том, что присутствие углеводородов в окружающей среде — совершенно нормальная ситуация. (Проблема заключается в *количестве* присутствующих углеводородов.) Источниками углеводородов в биосфере могут быть нефтяные озера, газы, выделяющиеся в пещерах, шахтах и трещинах земной коры, разлагающиеся остатки животных и растений.

Существует факт, который навел *некоторых* ученых на мысль, что царство животных подвергалось действию этих углеводородов в течение сотен и тысяч лет. Это способность животных метаболизировать некоторые углеводороды при введении их в организм в больших количествах. Характерным примером такого биологического процесса является способность крыс и кроликов превращать нафталин в *транс*-1,2-дигидро-1,2-диоксинафталин. Возможно, эта реакция протекает через промежуточное образование 1,2-эпоксинафталина.

O

транс-1,2-Дигидро-1,2-диоксинафталин может существовать в (+)- и (—)-формах, и любопытным штрихом в области стереохимической специфичности действия ферментов является тот факт, что крысы образуют левовращающий гликоль, а кролики — правовращающий *.

$\xrightarrow{\text{фермент(ы)}}$ OH, OH — биологическое окисление нафталина

транс-1,2-дигидро-1,2-диокси-нафталин

* Другой, но убедительный довод приводится в статье «How the Liver Metabolizes Foreing Substances»: *Kappas A.*, *Alvares A. P.*, Sci. Amer., 323 [6], 22 (1975).

До недавнего времени эпоксиды ароматических углеводородов представляли интерес только в связи с их необычной структурой. Теперь, однако, оказалось, что «канцерогенные» ароматические углеводороды на самом деле сами часто вовсе не являются канцерогенами. Сейчас существует предположение, что многие из этих ароматических углеводородов, попадая в организм, превращаются в эпоксиды. И вот эти эпоксиды либо вызывают рак, либо являются предшественниками «действительных» канцерогенов. Благодаря многим волнующим открытиям в этой области химия эпоксидов ароматических углеводородов представляет большой интерес для исследователей, занимающихся поисками «лекарства» от рака *.

6.10 ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Пятичленные ароматические гетероциклические соединения, такие, как: фуран, тиофен и пиррол, галогенируются, нитруются и сульфируются совершенно так же, как и другие ароматические соединения. Они, как правило, гораздо реакционноспособнее бензола и сходны по своей реакционной способности с фенолом и анилином (гл. 22 и 23); поэтому для электрофильного замещения в ряду гетероциклических соединений часто не требуются сильные катализаторы, как для замещения в бензоле. Так как и пиррол, и фуран разлагаются в присутствии протонных кислот, для них необходимы несколько иные условия проведения обычных реакций. В реакции сульфирования в этих случаях источником SO_3 вместо дымящей серной кислоты служит комплекс, образуемый пиридином и SO_3**; в качестве нитрующего агента можно применить ацетилнитрат.

фуран: $CH_3C(O)-ONO_2$, $(CH_3CO)_2O$, 10 °C → 2-нитрофуран; Br_2 → смола; пиридин·SO_3 → фуран-2-SO_3H; $(CH_3CO)_2O$, BF_3 → 2-ацетилфуран ($-CCH_3$)

тиофен: H_2SO_4 → тиофен-2-SO_3H; Br_2 → 2,5-дибромтиофен; I_2, HgO → 2-иодтиофен; $CH_3CO_2NO_2$, $(CH_3CO)_2O$ → 2-нитротиофен; янтарный ангидрид, $AlCl_3$ → тиенил-$C(O)-CH_2CH_2-C(O)-OH$

* Тому, кто заинтересуется этим вопросом, рекомендуем обзор «Cancer and Chemicals»: *Ferguson L. N.*, Chem. Soc. Revs., 4, 289 (1975).

** Сульфирование таких ацидофобных (т. е. боящихся кислот) соединений пиридинсульфотриоксидом впервые было осуществлено известным советским химиком А. П. Терентьевым.— *Прим. ред.*

$CH_3CO_2NO_2$, $(CH_3CO)_2O$, 5 °C

$N^{\oplus}$—$SO_3^{\ominus}$, 90 °C

Br_2

пиррол

$(CH_3CO)_2O$, 200 °C

31. Технический бензол обычно бывает загрязнен тиофеном, так как у этих веществ температуры кипения близки (80,10 и 84,12 °C соответственно). Бензол, свободный от тиофена, можно получить из технического бензола встряхиванием его с серной кислотой. После отделения кислотного слоя органический слой промывают водой. Затем органический слой отделяют, высушивают и перегоняют. Дистиллят полностью свободен от тиофена.

Объясните роль серной кислоты и воды при такой очистке. По какой причине замена дымящей серной кислоты на концентрированную серную кислоту может привести к получению меньшего количества бензола, свободного от тиофена.

Замещение в гетероциклических соединениях обычно происходит при C2 из-за большей стабильности катиона и сопутствующей стабилизации переходного состояния, ведущего к этому катиону. Ниже это явление иллюстрируется на примере пиррола.

$E^{\oplus}$; атака по C3; атака по C2

32. *Индол* — ароматическое гетероциклическое соединение с 10π-электронами, в котором замещение происходит при C3. Почему пиррол замещается при C2, а индол — при C3?

$E^{\oplus}$, $-H^{\oplus}$

индол

ПИРИДИН. Электрофильные агенты реагируют с пиридином так же, как с нитробензолом, т. е. весьма неохотно *. Замещение в пиридине происходит в очень жестких условиях и идет по С3; гетероатом азота ведет себя при этом как *мета*-ориентирующая дезактивирующая нитрогруппа.

пиридин

HNO_3/H_2SO_4, 300°C → NO_2

Br_2, 300°C → Br

H_2SO_4, 325°C → SO_3H

RX или R—C(=O)—X, $AlCl_3$ → реакция не идет

Атака электрофильной частицей положения С2 или С4 пиридина ведет к образованию только двух основных резонансных структур, тогда как при атаке по С3 возможно возникновение трех таких структур. Малая скорость реакции пиридина объясняется обычно электроотрицательностью азота, делающей π-электроны менее доступными для атаки.

$E^{\oplus}$ атакует С4

$E^{\oplus}$ атакует С3

Производные пиридина встречаются в природе, и о некоторых из них пойдет речь в т. 2, разд. 17.5 и 17.7. Мы, однако, можем сразу же отметить тот факт, что очень важный биохимический окислительно-восстановительный процесс включает четвертичную соль амида никотиновой кислоты (никотинамид, витамин РР). Биохимики называют это сложное соединение НАД (сокращение от *н*икотин*а*мидаденин*д*инуклеотид), и оно, вместе с подобным ему веществом НАДФ, играет значительную роль в процессах клеточного дыхания, фотосинтеза, синтеза карбоновых кислот с длинной углеродной цепью («жирных кислот»), а также в процессе зрения. Ниже представлена схема процесса превращения НАД в его восстановленную форму. Заметьте, что окислительно-

* Реакционная способность пиридина в реакциях электрофильного замещения существенно ниже, чем нитробензола. Причина этого заключается в том, что замещению обычно подвергается соль пиридина, что сильно увеличивает электроноакцепторные свойства азота.— *Прим. ред.*

восстановительная реакция включает взаимопревращение колец пиридиния и 1,4-дигидропиридина.

CO_2H

N

никотиновая кислота

четвертичная соль никотинамида (НАД) + субстрат·H_2 ⇄

восстановленная форма субстрата

⇄ 1,4-дигидроникотинамид (восстановленный НАД) + субстрат + $H^{\oplus}$

окисленная форма субстрата

16.11 ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОЛА

В этом разделе мы рассмотрим спектры поглощения в инфракрасной области, которые для производных бензола весьма характерны. Хотя ароматические углеводороды поглощают во всем инфракрасном диапазоне, мы сосредоточим свое внимание на трех областях, самых существенных для определения структуры этих соединений: >3000 см$^{-1}$, от 2000 до 1400 см$^{-1}$ и от 900 до 675 см$^{-1}$.

ОБЛАСТЬ $>$3000 СМ$^{-1}$. Тогда как валентные колебания связей C_{sp^3}—H обычно проявляются при частотах, меньших $\sim$3000 см$^{-1}$, область поглощения связей C_{sp^2}—H лежит выше 3000 см$^{-1}$. Валентные колебания связей в молекулах производных бензола обычно проявляются в области от 3080 до 3030 см$^{-1}$ (умеренная — слабая интенсивность). Поскольку алкены тоже обнаруживают поглощение в этой области, то по поглощению выше 3000 см$^{-1}$ можно лишь только предполагать наличие в молекуле бензольного кольца. Не будут поглощать в области выше 3000 см$^{-1}$ только те производные бензола, в которых нет ни одного бензольного атома водорода.

ОБЛАСТЬ ОТ 2000 ДО 1400 СМ$^{-1}$. Производные бензола обычно дают четыре полосы поглощения между 1650 и 1400 см$^{-1}$. Эти полосы поглощения, вызванные колебаниями связей C=C, располагаются вблизи 1600, 1585, 1500 и 1450 см$^{-1}$. В области от 2000 до 1650 см$^{-1}$ проявляются весьма слабые полосы поглощения комбинационных частот и обертонов. Однако тогда,

* Предполагается, что читатель уже познакомился с гл. 28 (том 2), посвященной ИК-спектрам.

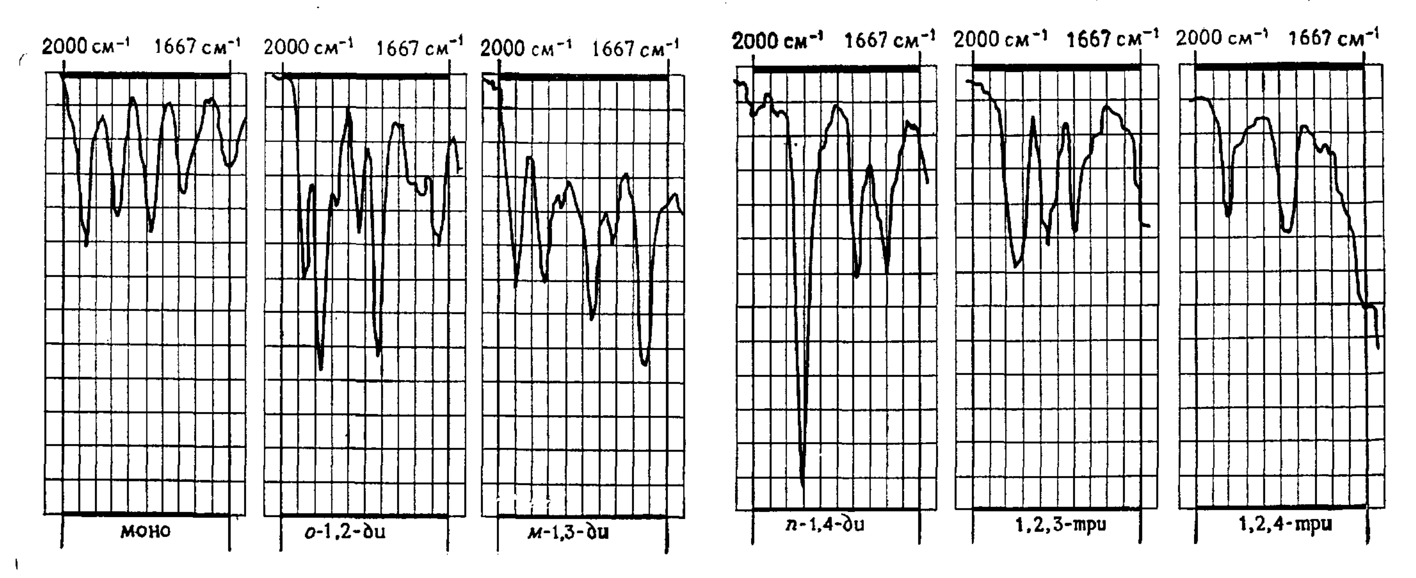
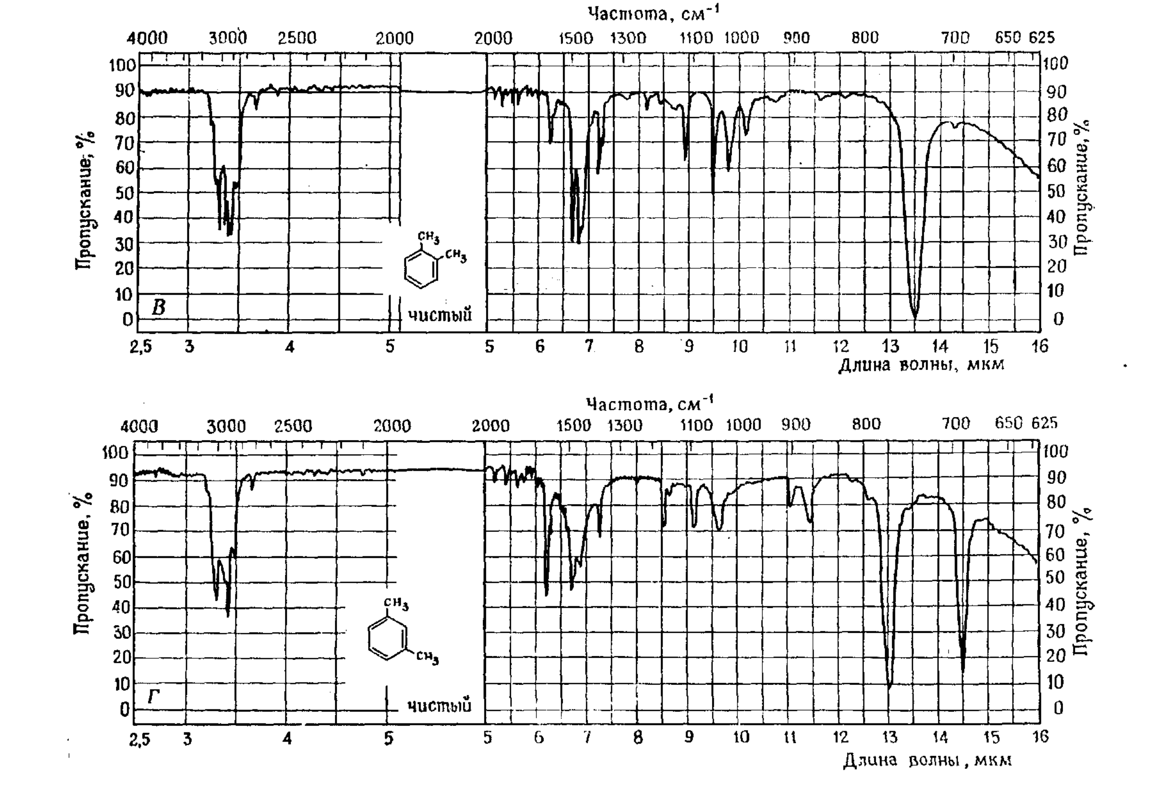
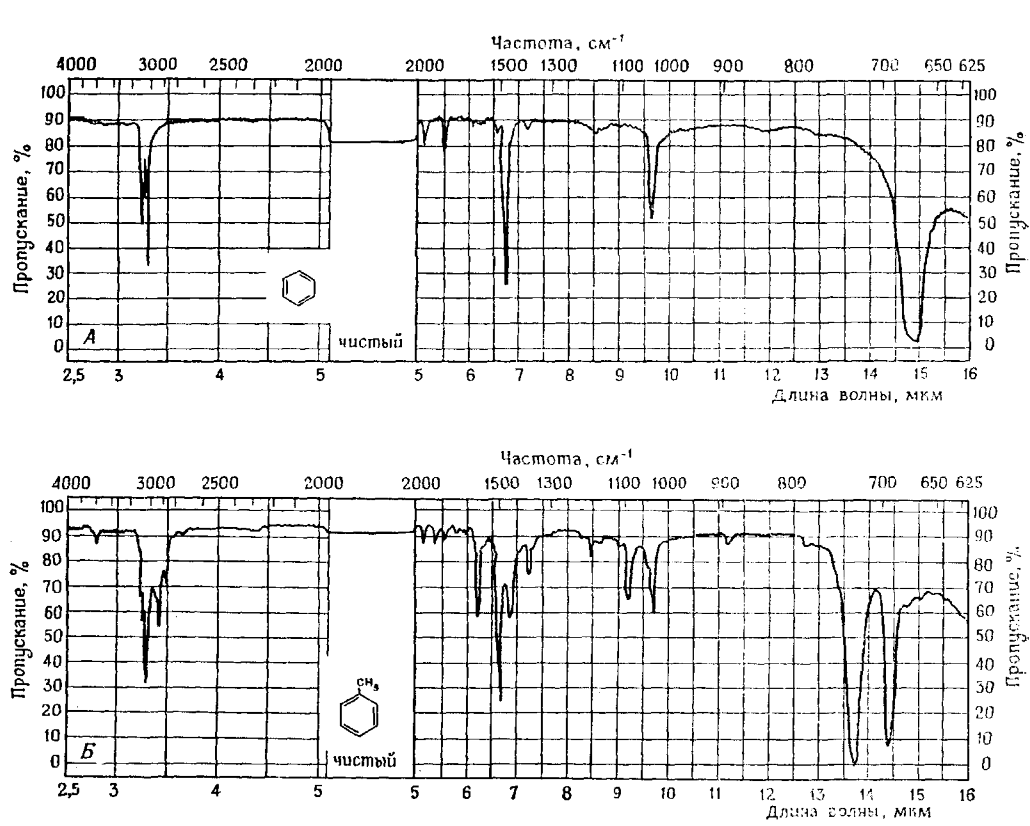
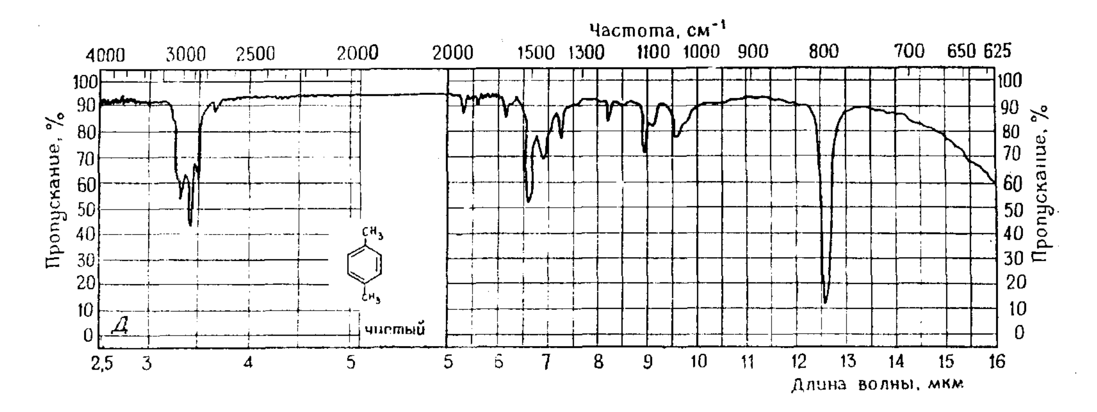


Рис. 16-5. Характеристические кривые ИК-поглощения замещенных бензолов в области от 2000 до 1667 см$^{-1}$. (*Parikh V. M.*, Absorption Spectroscopy of Organic Molecules, Addison—Wesley, 1974).



Частота, см⁻¹
4000 3000 2500 2000 2000 1500 1300 1100 1000 900 800 700 650 625
Пропускание, %
В
чистый
CH₃
CH₃
2,5 3 4 5 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16
Длина волны, мкм
Частота, см⁻¹
Пропускание, %
Г
чистый
CH₃
CH₃
Длина волны, мкм


Частота, см⁻¹
4000 3000 2500 2000 2000 1500 1300 1100 1000 900 800 700 650 625
Пропускание, %
A
чистый
CH₃
Б
2,5 3 4 5 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16
Длина волны, мкм



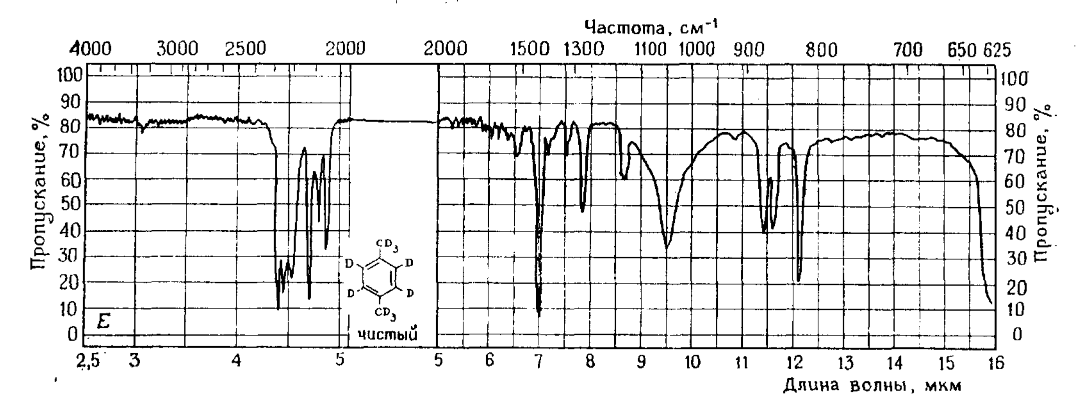


Рис. 16-6. Инфракрасные спектры некоторых производных бензола.

А — бензол спектрофотометрически чистый (отвечает спектрофотометрическим требованиям Американского химического общества), C_6H_6, мол. масса 78,12, т. кип. 80° С; *Б* — толуол спектрофотометрически чистый (отвечает спектрофотометрическим требованиям Американского химического общества), $C_6H_5CH_3$, мол. масса 92,14, т. кип. 110—111 °С; *В* — *о*-ксилол, 99%, $C_6H_4(CH_3)_2$, мол. масса 106,17, n_D^{20} 1,5027, т. пл. от —25 до —23 °С, т. кип. 143,5—144,5 °С; *Г* — *м*-ксилол, $C_6H_4(CH_3)_2$, мол. масса 106,17, n_D^{20} 1,4970, т. кип. 138 °С; *Д* — *п*-ксилол, $C_6H_4(CH_3)_2$, мол. масса 106,17, n_D^{20} 1,4954, т. пл. 12—13 °С, т. кип. 138 °С, *Е* — *п*-ксилол-d_{10} (все атомы водорода замещены на дейтерий), 99+ атом.% *Е* — $C_6D_4(CD_3)_2$, мол. масса 116,25, n_D^{20} 1,4920.

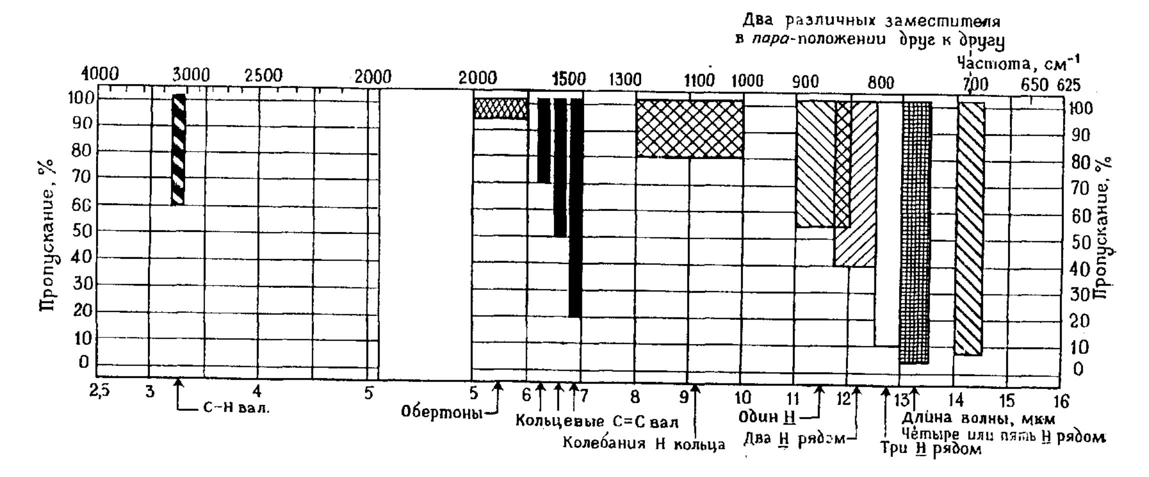


Рис. 16-7. Характеристическое поглощение ароматических углеводородов.

когда их можно наблюдать (т. е. в концентрированных растворах), они могут быть весьма полезны для определения характера замещения в производном бензоле. На рис. 16-5 показаны типы замещения, которых можно ожидать у различных замещенных бензолов.

ОБЛАСТЬ ОТ 900 ДО 675 СМ$^{-1}$. В области от 900 до 675 см$^{-1}$ производные бензола обладают сильным поглощением, вызванным внеплоскостными деформационными колебаниями связей C—H. Эти полосы поглощения, так же как полосы поглощения в районе 2000—1650 см$^{-1}$, полезны для выяснения характера замещения в производных бензола (табл. 16-4).

На рис. 16-6 представлено несколько характерных инфракрасных спектров простых производных бензола.

Некоторые положения, о которых шла речь в этом разделе, иллюстрируются диаграммой на рис. 16-7.

Таблица 16-4

Поглощение в области от 900 до 675 см$^{-1}$

Характер замещения	Полосы поглощения, см$^{-1}$
	770—735 710—685
	760—745
	900—860 790—770 725—685
	830—800
	800—770 720—685
	900—860 860—800
	900—860 865—810 730—675

16.12 СПЕКТРЫ ЯМР ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОЛА*

Характерной отличительной чертой спектров ЯМР производных бензола является величина химического сдвига протонов, связанных с бензольным кольцом. Сигналы этих протонов лежат в области более слабого поля, чем

* Для чтения этого раздела читатель должен быть знаком с материалом гл. 29

сигналы протонов циклоалканов или циклоалкенов. Например, сигнал протонов бензола имеет химический сдвиг около 7,2δ, тогда как химический сдвиг винильных протонов циклогексена равен 5,6δ. Причина такого смещения сигналов в слабое поле заключается в явлении, получившем название «кольцевого тока». Понятие о кольцевом токе и его влиянии на спектры ЯМР ароматических углеводородов было введено в разд. 15.7, и здесь мы не будем повторяться. Вам, однако, возможно, придется еще раз вернуться к этому.

Влияние кольцевого тока не ограничивается протонами бензольного кольца. Сигналы протонов метильных групп, связанных непосредственно с бензольным кольцом, лежат примерно на 0,5 м. д. дальше в области слабого поля, чем сигналы протонов метильных групп при изолированных двойных связях. Для иллюстрации этих положений мы можем рассмотреть спектр ЯМР такого алкилбензола, как *п*-цимол. Метильные группы *п*-цимола, являющиеся частью изопропильного радикала (см. ниже), не дезэкранируются кольцевым током, и их сигналы имеют химический сдвиг 1,22 м. д. (в шкале δ). А метильная группа, непосредственно связанная с бензольным кольцом, дезэкранируется кольцевым током и дает сигнал при 2,30δ.

$CH_3(b)$; $(d)H$; $H(d)$; $(d)H$; $H(d)$; $(c)H—C—CH_3$; CH_3 (a)

п-цимол

Сигнал	δ	Мультиплетность
a	1,22	дублет
b	2,30	синглет
c	2,87	гептет
d	7,08	синглет

---

33. Объясните, почему протоны молекулы *п*-цимола, обозначенные буквами *a* и *c*, проявляются как дублет и гептет соответственно?

Спектры ЯМР ряда простых производных бензола представлены на рис. 16-8. Чтобы вам легче было заметить влияние кольцевого тока на химический сдвиг, первыми приведены четыре спектра неароматических соединений

ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ

Активирующая группа. Заместитель, который делает бензольное кольцо более реакционноспособным по отношению к электрофильному замещению, чем сам бензол.

Алкилирование по Фриделю — Крафтсу. Образование алкилзамещенного ароматического соединения при реакции арена с алкилгалогенидом в присутствии катализатора Фриделя — Крафтса. Модификациями этой реакции являются реакции аренов с алкенами или спиртами, катализируемые кислотами. Реакция сопровождается обычными перегруппировками карбокатионов и полиалкилированием. Последнее происходит потому, что замещение в образующемся алкилбензоле происходит быстрее, чем в исходном бензоле.

Амальгама. Сплав какого-либо металла с ртутью.

Арены. Ароматические углеводороды.

Ацилий-катион. $R—\overset{\oplus}{C}{=}O$. Ион, участвующий в ацилировании бензола.

Ацилирование по Фриделю — Крафтсу. Образование арилкетона при реакции ацилий-катиона $R—\overset{\oplus}{C}{=}O$ с ароматическим соединением. Ацилий-катион может образоваться при взаимодействии некоторых ацилирующих агентов с катализаторами Фриделя — Крафтса. В противоположность алкилированию по Фриделю — Крафтсу ацилирование не сопровождается скелетными перегруппировками и полиацилированием.

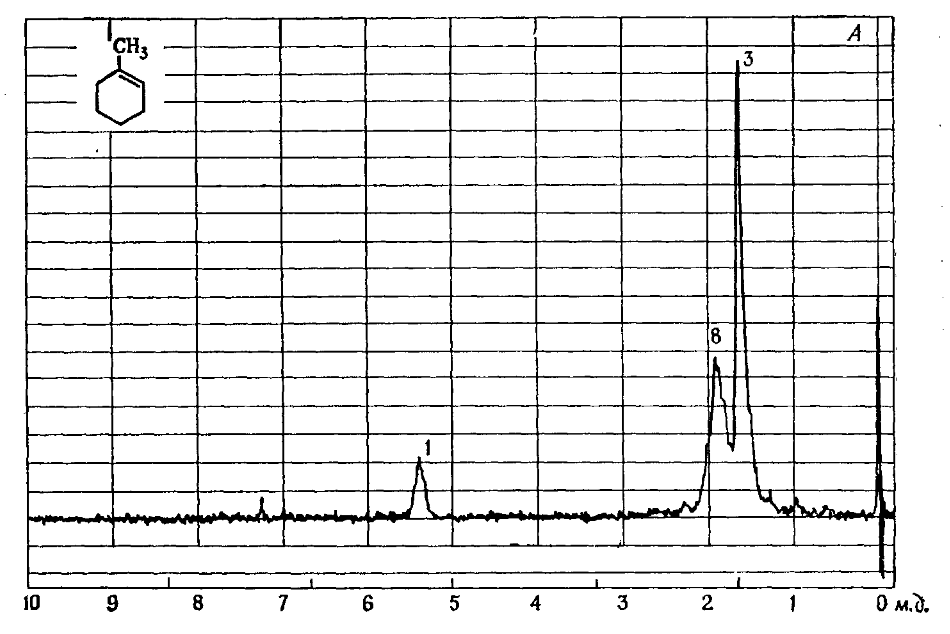


Рис. 16-8. ЯМР-спектры ароматических соединений. Спектры неароматических соединений (*А* — *Г*) приведены для сравнения. Цифры на спектрах указывают интегральные интенсивности.

А — 1-метил-1-циклогексен, 98%, $C_6H_9CH_3$, мол. масса 96,17, т. кип. 110—111 °С, n_D^{20} 1,4502, *d* 0,813;

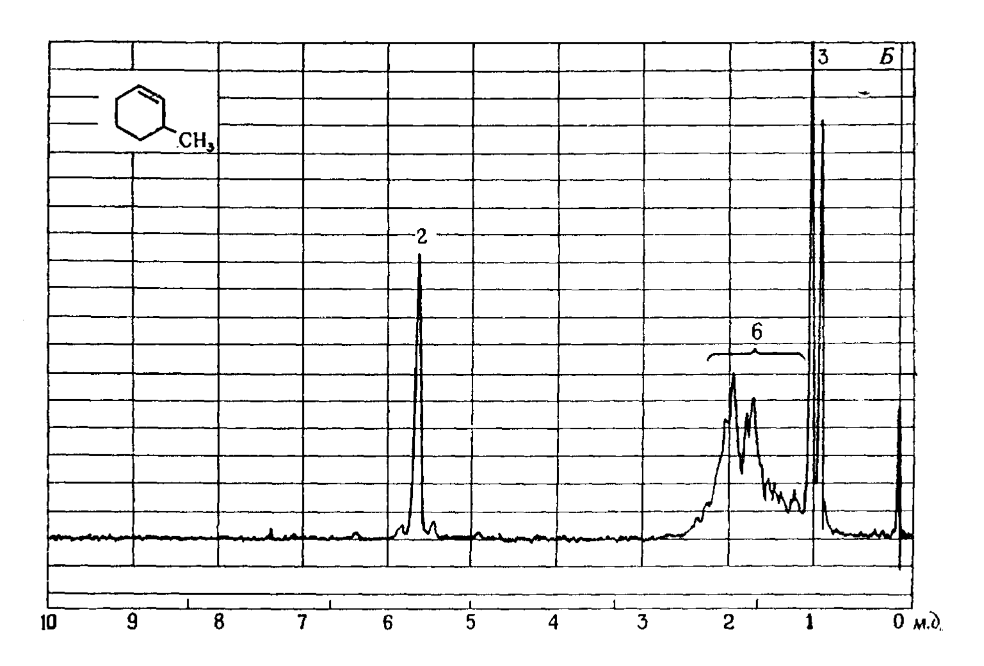


Рис. 16-8. продолжение

Б — 3-метил-1-циклогексен, 98%, $C_6H_9CH_3$, мол. масса 96,17, т. кип. 104 °С, n_D^{20} 1,4423, *d* 0,801.

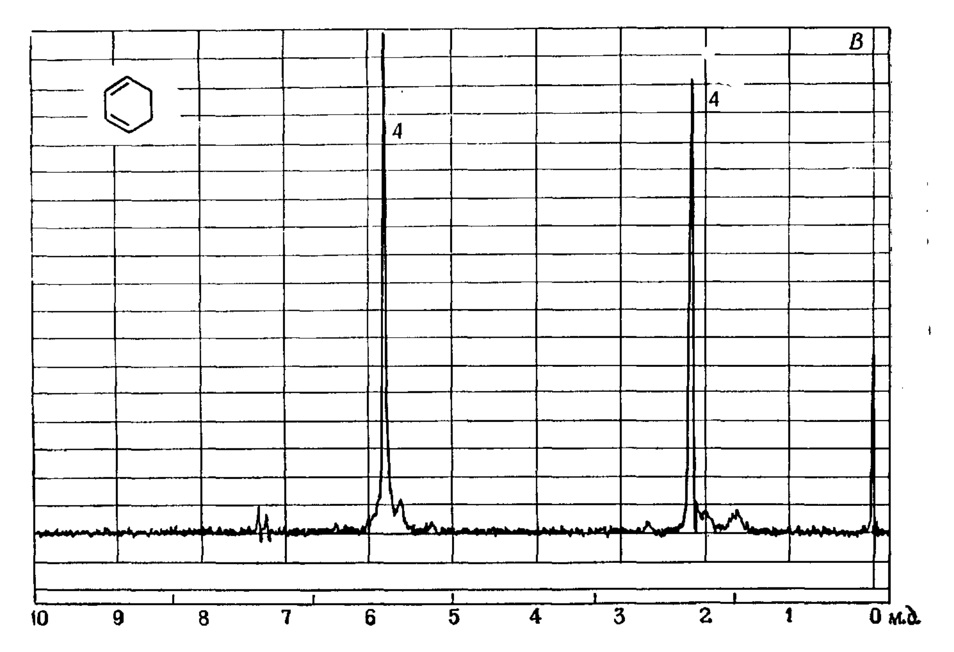


Рис. 16-8. продолжение

В—1,3-циклогексадиен, мол. масса 80,13, т. кип. 80 °С, n_D^{20} 1,4741, *d* 0,841.

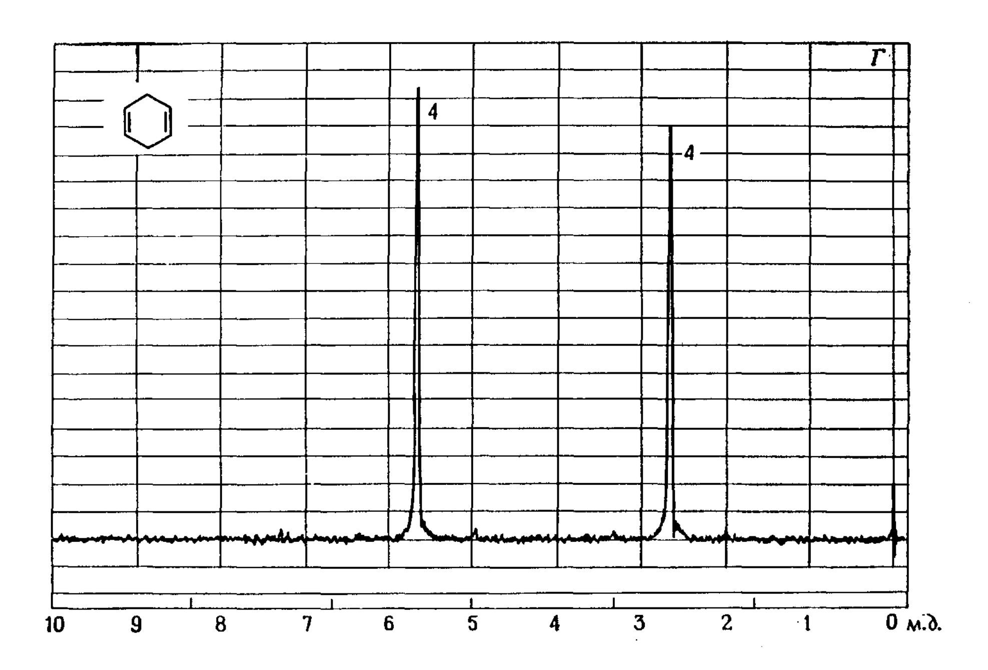


Рис. 16-8. продолжение

Г — 1,4-циклогексадиен, 97%, мол. масса 80,13, т. кип. 81—82 °С, n_D^{20} 1,4720, *d* 0,847;

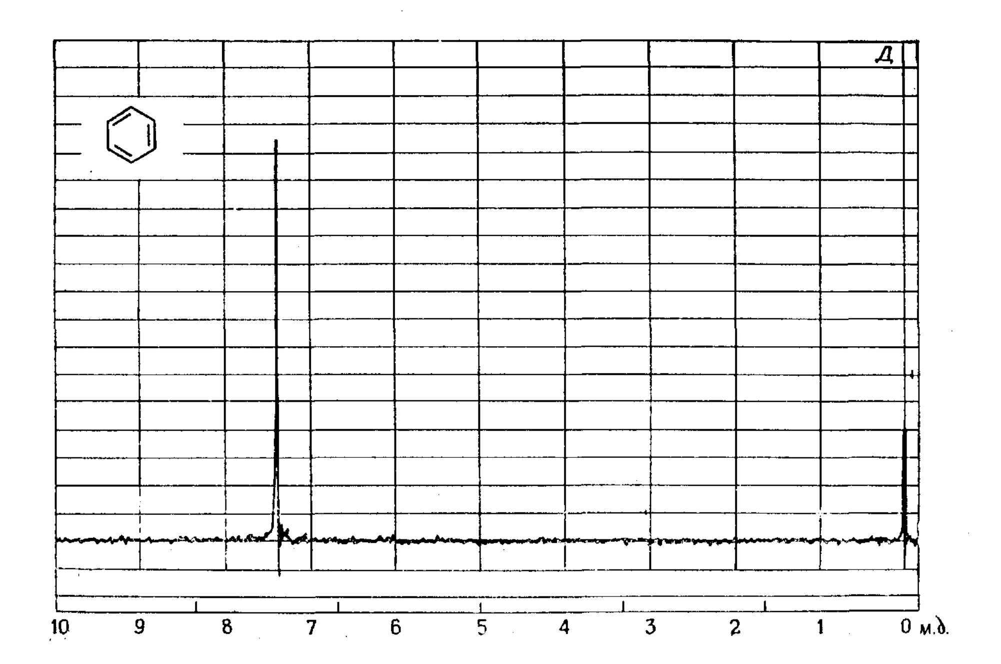


Рис. 16-8. продолжение

Д — бензол, спектрофотометрически чистый (отвечает спектрофотометрическим требованиям Американского химического общества), C_6H_6, мол. масса 78,11, т. пл. —5,4 °С, т. кип. 80,2 °С, n_D^{20} 1,5010, *d* 0,874.

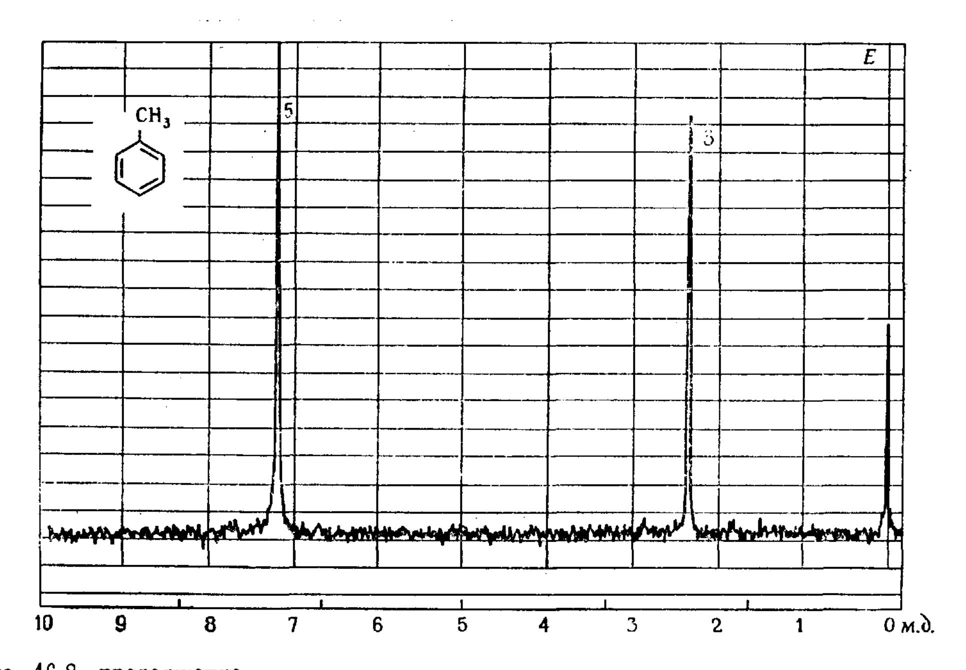


Рис. 16-8. продолжение

Е — толуол, спектрофотометрически чистый (отвечает спектрофотометрическим требованиям Американского химического общества), $C_6H_5CH_3$, мол. масса 92,14, т. пл. —93 °С, т. кип. 111 °С, n_D^{20} 1,4968, *d* 0,867.

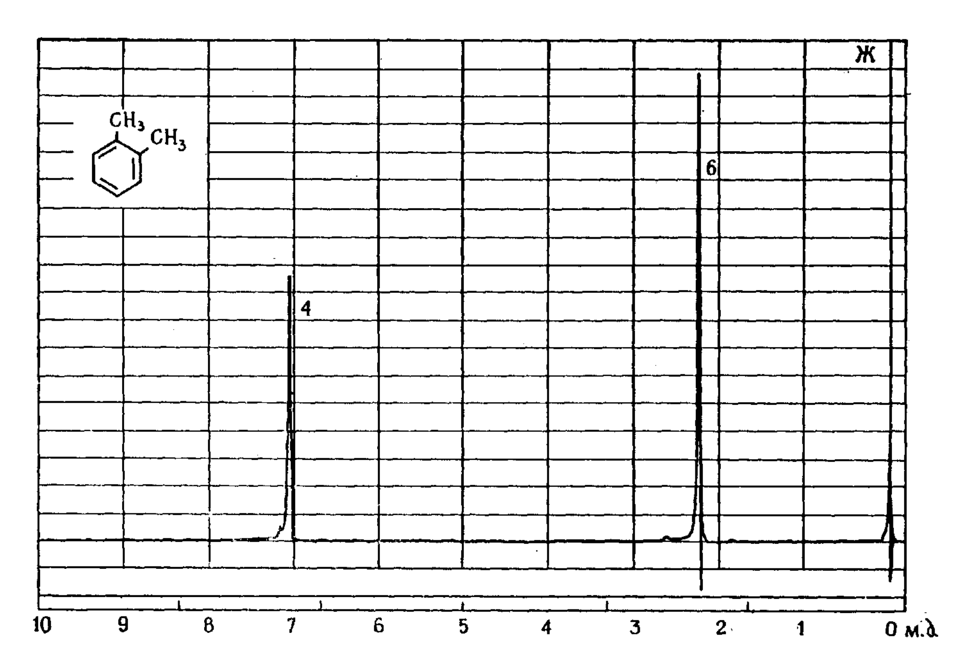


Рис. 16-8. продолжение

Ж — *о*-ксилол, 99+%, $C_6H_4(CH_3)_2$, мол. масса 106,17, т. пл. от —25 до —23 °С, т. кип. 143—145 °С, n_D^{20} 1,5048, *d* 0,897.

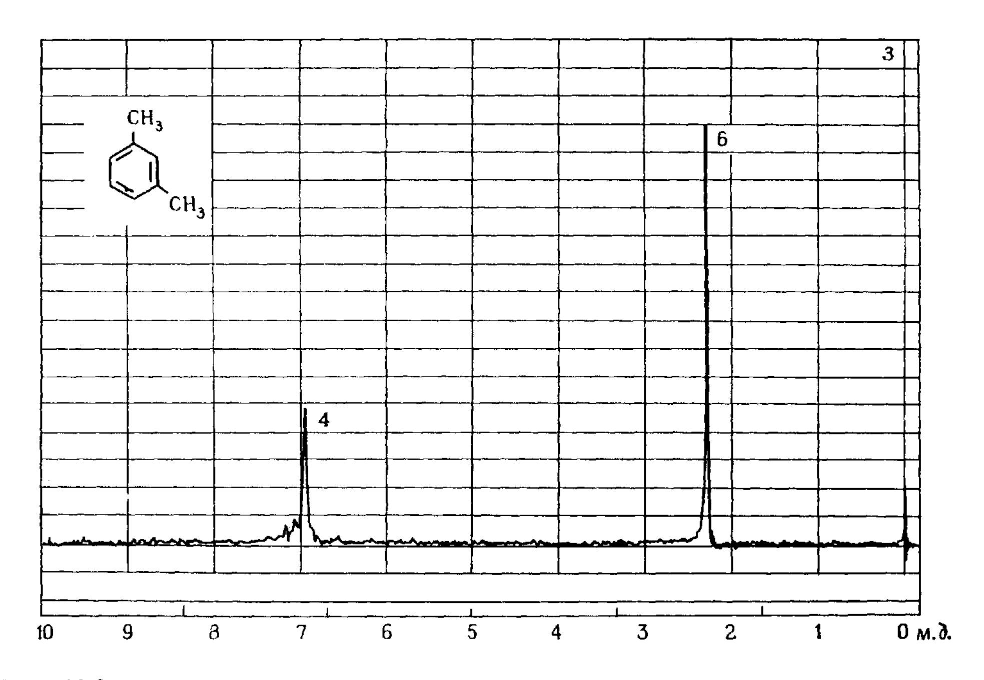


Рис. 16-8. продолжение

З — *м*-ксилол, 99%, $C_6H_4(CH_3)_2$, мол. масса 106,17, т. кип. 138—139 °С, n_D^{20} 1,4970, *d* 0,868.

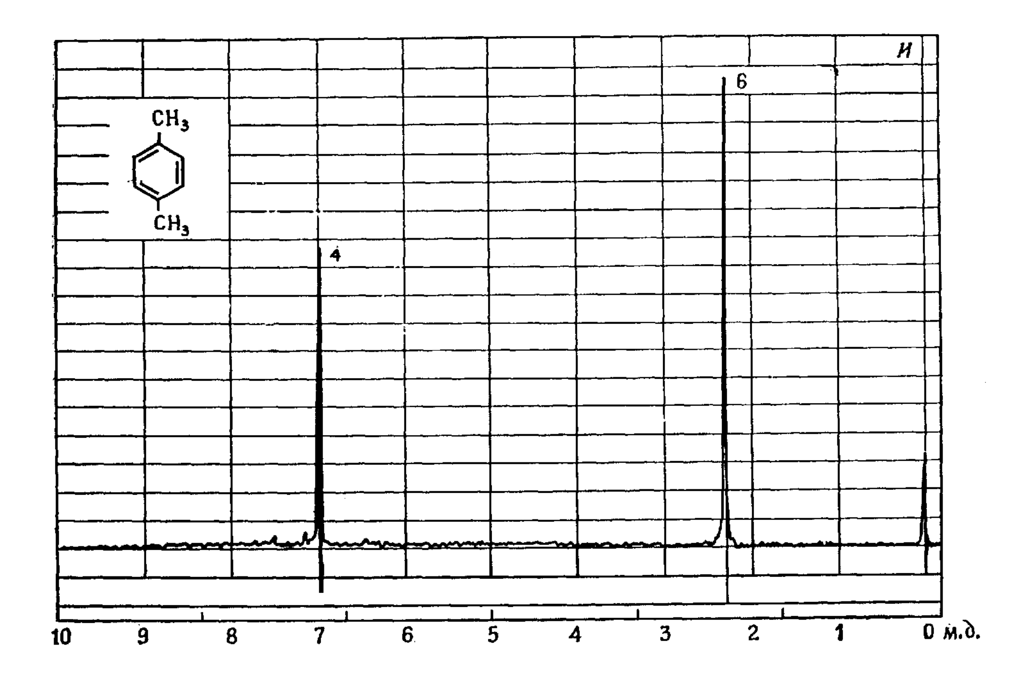


Рис. 16-8. продолжение

И — *n*-ксилол, 99%, $C_6H_4(CH_3)_2$, мол. масса 106,17, т. пл. 12—13 °С, т. кип. 138 °С, n_D^{20} 1,4954, *d* 0,866.

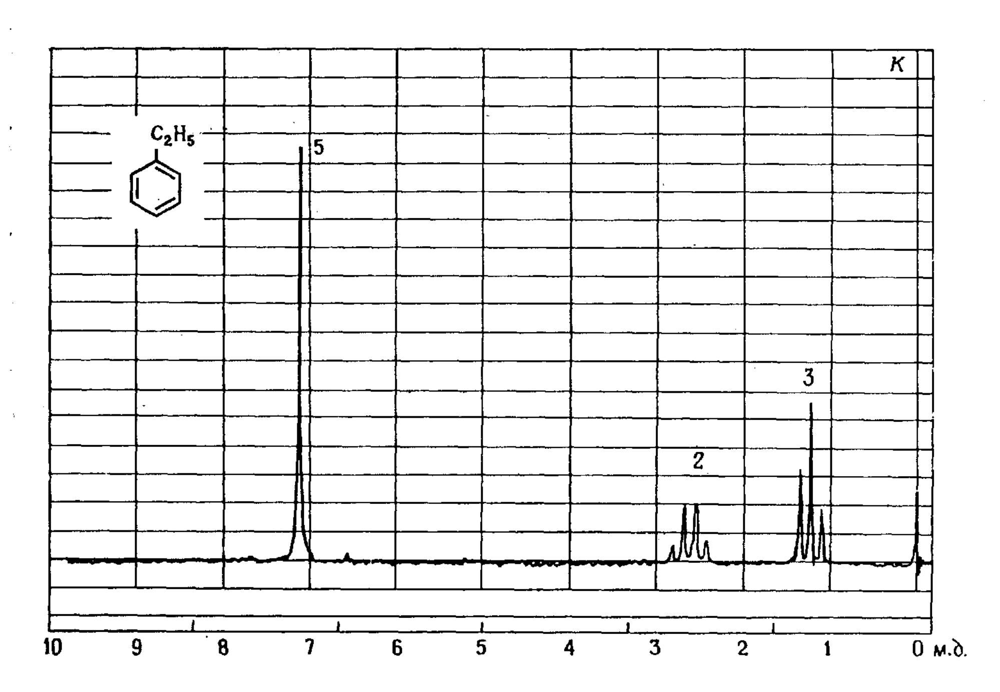


Рис. 16-8. продолжение

К — этилбензол, 99%, $C_6H_5C_2H_5$, мол. масса 106,17, т. пл. —95° С, т. кип. 136 °С, n_D^{20} 1,4952, *d* 0,867

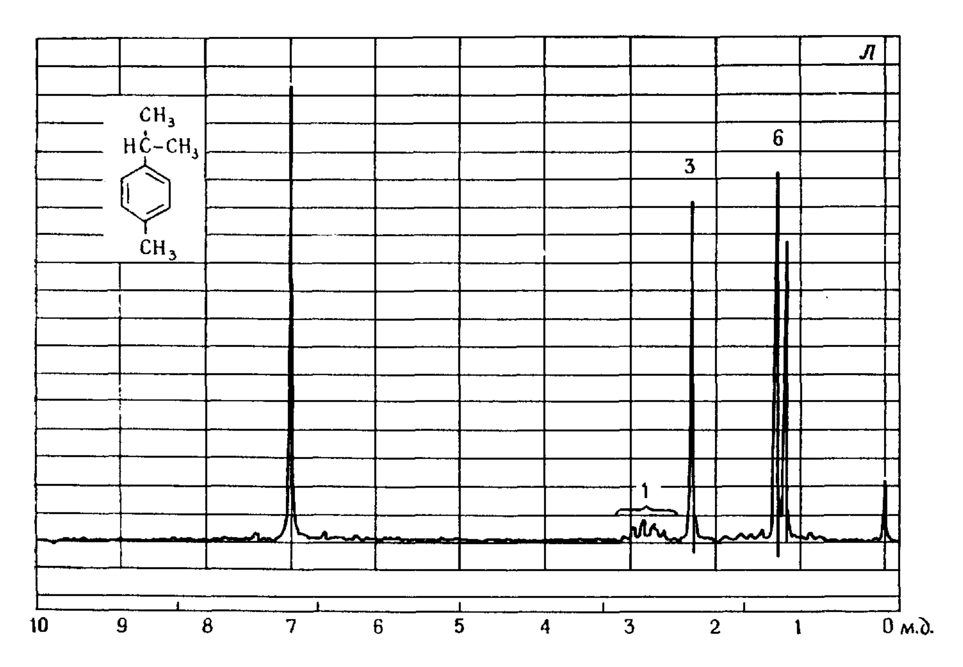


Рис. 16-8. продолжение

Л — *n*-цимол (*n*-изопропилтолуол), 99+%, $CH_3C_6H_4CH(CH_3)_2$, мол. масса 134,22, т. пл. —73 °С, т. кип. 176—178 °С, n_D^{20} 1,4897, *d* 0,86.

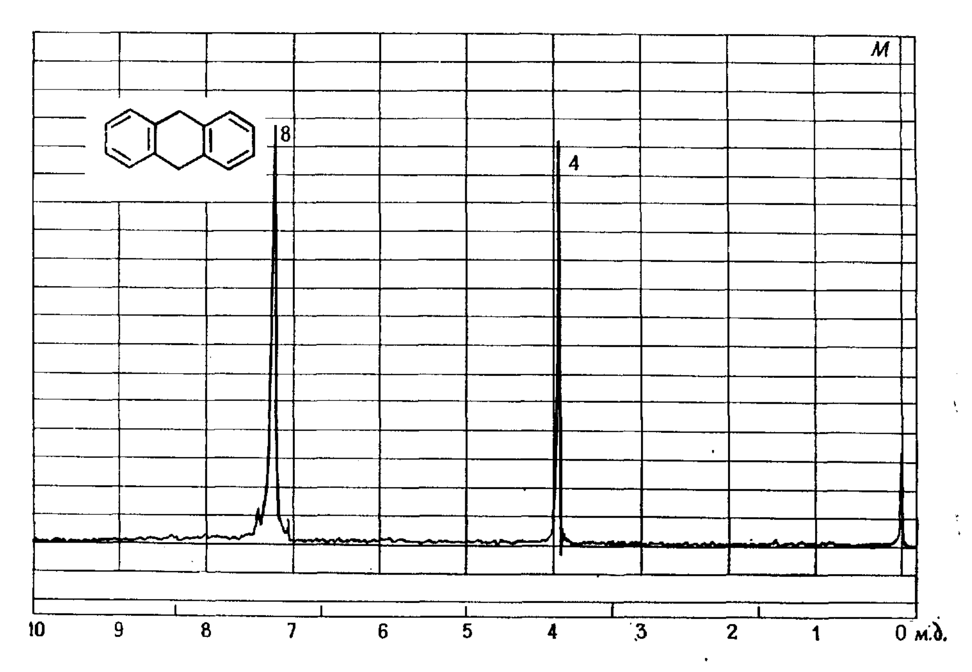


Рис. 16-8. продолжение

М — 9,10-дигидроантрацен, 98%, мол. масса 180,25, т. пл. 108—110° С, т. кип. 312° С, *d* 0,88.

Бензильное положение. Атом углерода алкильной группы, который связывает эту группу с бензольным кольцом. Этот термин можно применить к аналогичным положениям и в других ароматических системах.

H_3C CH_3 C H CH_3 CH_2 CH_3
бензильные положения

Восстановление по Клемменсену. Восстановление карбонильной группы до метиленовой амальгамой цинка в присутствии соляной кислоты.

Дезактивирующая группа. Заместитель, который делает бензольное кольцо менее реакционноспособным в отношении электрофильного замещения, чем сам бензол.

Десульфирование. Удаление группы SO_3H. Эту группу можно удалить с бензольного кольца, обрабатывая бензолсульфокислоту перегретым паром.

Катализатор Фриделя — Крафтса. Кислота Льюиса. Наиболее широко используемый катализатор Фриделя — Крафтса — безводный хлорид алюминия.

НАД. Никотинамидадениндинуклеотид. Встречающееся в природе сложное органическое соединение, которое участвует в биохимических окислительно-восстановительных реакциях. Его наиболее замечательной с химической точки зрения частью является остаток амида никотиновой кислоты, превращенный в пиридиниевую соль координированием по гетероциклическому атому азота. (Гл. 15 напомнит читателю, что такое координирование не нарушает ароматичности гетероциклического ядра.)

O ‖ C—NH_2 N $R^{\oplus}$ — НАД

N •• + RX → $N^{\oplus}$ R $X^{\ominus}$

НАД пиридин пиридиниевая соль

Соли такого типа называют четвертичными солями, чтобы подчеркнуть, что атом азота становится связанным с четырьмя органическими группами. R в НАД имеет весьма сложное строение и хирален.

Нитрование. Замещение атома водорода в ароматическом углеводороде нитрогруппой NO_2). Обычный нитрующий электрофил — ион нитрония $NO_2^{\oplus}$.

мета-**Ориентант.** Заместитель, который направляет вступающую электрофильную частицу предпочтительно в *мета*-положение по отношению к самому себе.

орто, *пара*-**Ориентант.** Заместитель, который направляет вступающую электрофильную частицу предпочтительно в *орто*- и *пара*-положения по отношению к самому себе.

мета-**Положение.** Положение в бензольном кольце, удаленное от атома, служащего точкой отсчета, на один атом углерода. В монозамещенном бензоле имеются два *мета*-положения.

орто-**Положение.** Положение в бензольном кольце, соседнее с атомом, служащим точкой отсчета. В монозамещенном бензоле имеются два *орто*-положения.

пара-**Положение.** Положение в бензольном кольце, отделенное от атома, служащего точкой отсчета, двумя атомами водорода. В монозамещенном бензоле имеется одно *пара*-положение.

Сигма-комплекс. Соединение, в котором имеется сигма-связь (σ) между электрофильной частицей и (обычно) π-системой. Когда электрофильная частица атакует бензольное ядро, промежуточно образующийся σ-комплекс не ароматичен; он переходит в замещенный бензол при отрыве водорода от атома углерода, несущего электрофильную частицу. На самом деле σ-комплексы, о которых шла речь в данной главе,— просто сильно делокализованные карбокатионы. Название «σ-комплекс» служит для объяснения того, как они образовались.

Сульфирование. Замещение водорода ароматического углеводорода сульфогруппой —SO_2OH. Бензол и его простые производные сульфируются дымящей серной кислотой.

Бензониевый ион. Катион, образующийся при атаке π-электронной системы бензола электрофильной частицей. Является σ-комплексом, так как в нем существует формальная σ-связь между электрофильной частицей и кольцом. Бензониевый ион не обладает ароматическим секстетом электронов, он не ароматичен. Это важный интермедиат в реакции электрофильного замещения в ароматическом ряду.

Электрофильное замещение в ароматическом ряду. Замещение атома водорода, связанного с бензольным ядром, при реакции электрофильного реагента с бензольным ядром. Реакция протекает в две основные стадии: образование и распад бензониевого иона. Это самый общепринятый способ получения производных бензола и других ароматических углеводородов. (Те читатели, которые заинтересуются более глубоко органической химией, узнают, что электрофильные частицы могут заменять и группы, отличные от атомов водорода.)

ЗАДАЧИ

34. Нарисуйте структурные формулы следующих соединений: а) *м*-динитробензола, б) *n*-нитрохлорбензола, в) *n*-хлорнитробензола, г) 1,2-диметил-4-нитробензола, д) 1,3,5-тридейтеробензола, е) 2-нафтола, ж) α-бромнафталина, з) 2-аминопиридина, и) 3-карбоксипиридина (никотиновая кислота), к) 2-метил-3-окси-4,5-диоксиметилпиридина (пиридоксин), л) 9,10-диметилантрацена, м) 2,4,6-тринитротолуола (ТНТ), н) 2-ацетилтиофена.

35. Напишите структурные формулы соединений (одну или несколько), удовлетворяющих следующим условиям:

а) $C_6H_3Br_3$, может давать три продукта монохлорирования;

б) $C_6H_3Cl_2Br$, может давать два продукта мононитрования;

в) C_8H_{10}, может давать только один продукт мононитрования.

36. Студенту дали неизвестное вещество и попросили определить, является ли оно ароматическим соединением или алкеном. Он обработал его смесью брома с хлоридом алюминия и увидел, что в пробирке образовался плотный белый «дым» (дело происходило влажным вечером). Вид «дыма» убедил его в том, что данное ему вещество — ароматическое. Объясните, как он рассуждал.

37. Назовите и нарисуйте структурные формулы основных продуктов, образующихся при реакциях цимола с каждым из следующих реагентов. Укажите, в каких случаях реакция не пойдет.

а) Cl_2

б) $Cl_2/h\nu$

в) Cl_2/Fe

г) Cl_2/200 °C

д) Mg/эфир

е) конц. HCl

ж) конц. H_2SO_4

з) $NO_2^{\oplus}\ BF_4^{\ominus}$

и) *трет*-бутиловый спирт/H_3PO_4

к) $KMnO_4/OH^{\ominus}$/нагревание

л) O_3

м) H_2/Pt/25 °C/1 атм

н) H_2/Ni/200 °C/75 атм

о) $C_6H_5Br/AlBr_3$

п) $(CH_3)_2C{=}CH_2/H_3PO_4$

р) B_2H_6, затем H_2O_2

с) $AgNO_3$/этанол

т) ацетилнитрат/кислота

у) *н*-пропилхлорид/$AlCl_3$

38. Исходя из бензола в качестве единственного ароматического соединения и применяя любые другие реагенты, предложите экономичные пути синтеза перечисленных ниже соединений. Предположите, что вы можете разделять *орто*- и *пара*-изомеры.

а) $C_6H_5C_2H_5$

б) NO_2, CH_3 (бензольное кольцо с заместителями в *орто*-положении)

в) NO_2, CH_3, Br (бензольное кольцо с заместителями)

г) C_6H_5D

д) SO_3H, H_3C (бензольное кольцо с заместителями в *пара*-положении)

е) D, H_3C (бензольное кольцо с заместителями в *пара*-положении)

ж) CO_2H (бензольное кольцо)

з) $Cl-C_6H_4-CO_2H$ (*пара*)

и) $C_6H_5CH_2Cl$

к) $C_6H_5CH_2I$

л) $C_6H_5CH_2D$

м) $C_6H_4(CO_2H)_2$ (*орто*)

н) $C_6H_5-CH_2-C_6H_4-Cl$

о) $C_6H_5CH(CH_3)C_6H_5$

п) [антрацен]

р) [H_3C-замещённый тетралон, $=O$]

с) [H_3C-замещённый дигидронафталин]

т) $H_3C-C_6H_3(CO_2H)-(CH_2)_2CO_2H$

39. Рентгеноструктурный анализ N_2O_5 показывает наличие ионов $NO_2^{\oplus}$ и $NO_3^{\ominus}$. Оба этих иона плоские. Каков в таком случае тип гибридизации азота в этих ионах?

40. Хотя тропилийбромид $C_7H_7^{\oplus}Br^{\ominus}$ — ароматическое соединение, но он не алкилируется по Фриделю — Крафтсу. Почему?

41. Анилин мгновенно реагирует с бромом с образованием 2,4,6-триброманилина (который также называют *симм*-триброманилином). Однако если анилин сначала проацетилировать [$-NH_2$ переходит в $-NHC(O)CH_3$], то монобромирование можно проводить, не опасаясь образования полибромидов. Объясните влияние ацетилирования на скорость бромирования.

$$3Br_2 + C_6H_5NH_2 \xrightarrow[\text{быстро}]{\text{очень}} 2,4,6\text{-}Br_3C_6H_2NH_2$$

$$Br_2 + C_6H_5-NH-C(=O)-CH_3 \xrightarrow{\text{умеренно}} Br-C_6H_4-NH-C(=O)-CH_3$$

орто, пара

42. Почему галогенирование бензола ICl дает иодбензол, а не хлорбензол?

43. а) Объясните, почему нитрозогруппа $-N{=}O$ является *о,п*-ориентантом, хотя нитрогруппа — *м*-ориентант? б) Почему фенильная группа — *о,п*-ориентант?

44. Объясните разницу в электропроводности растворов 1,2,3,4- и 1,2,4,5-тетраметилбензолов в жидком фтористом водороде (табл. 16-1).

45. Инсектицид ДДТ получают по реакции, приведенной ниже. Предложите механизм реакции.

$$Cl_3C-CHO + 2C_6H_5Cl \xrightarrow{H_2SO_4} Cl_3C-CH(-C_6H_4-Cl)_2$$

ДДТ

46. Ниже приведен пример возможного применения *трет*-бутильной группы в качестве удаляемой защитной группы. а) Предложите механизм для каждой происходящей реакции. б) Каков недостаток *трет*-бутильной группы?

$$C_6H_5CH_3 + (CH_3)_3COH \xrightarrow{H^{\oplus}} (CH_3)_3C-C_6H_4-CH_3 \xrightarrow[AlCl_3]{C_6H_5COCl}$$

$\longrightarrow (CH_3)_3C-C_6H_3(CH_3)-C(=O)-C_6H_5 \xrightarrow[C_6H_6]{AlCl_3}$ $CH_3-C_6H_4-C(=O)-C_6H_5$

47. *В реакции хлорметилирования* ароматическое соединение взаимодействует с формальдегидом и хлористым водородом в присутствии безводного хлорида цинка (мягкая кислота Льюиса). При этом образуется арилхлорметан. Предложите механизм этой реакции.

$$C_6H_6 + CH_2O + HCl \xrightarrow{ZnCl_2} C_6H_5CH_2Cl$$

48. Объясните сравнительную легкость бромирования следующих соединений в *п*-положение к метоксигруппе:

2-$CH_3C_6H_4OCH_3$ > $C_6H_5OCH_3$ > 2,6-$(CH_3)_2C_6H_3OCH_3$

(структуры: OCH_3, CH_3; OCH_3; OCH_3, H_3C, CH_3)

49. Хлорирование *п*-*трет*-бутилтолуола дает большое количество (>90%) 1-метил-2-хлор-4-*трет*-бутилбензола и эквимолярные количества (<10%) *п*-хлортолуола и *трет*-бутилхлорида. Ни *п*-хлор-*трет*-бутилбензол, ни 1-метил-3-хлор-4-*трет*-бутилбензол в этой реакции не образуются. Объясните эти факты.

50. Рассмотрите нитрование ароматических углеводородов с применением $NO_2^{\oplus}BF_4^{\ominus}$ в сульфолане. Толуол имеет реакционную способность 1,67, а этилбензол — 2,71 (по отношению к бензолу). Не противоречит ли это тому, что образование σ-комплексов — лимитирующая стадия реакции? (В нитрующей смеси были получены такие же результаты.)

51. Почему приведенные ниже распределения продуктов реакций не согласуются с механизмом метилирования, включающим свободный метил-катион $CH_3^{\oplus}$, атакующий толуол на лимитирующей стадии?

$$CH_3-C_6H_5 + CH_3I \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_4(CH_3)_2 \qquad \left\{ \begin{array}{l} o\text{: } 49\% \\ м\text{: } 11\% \\ п\text{: } 40\% \end{array} \right.$$

$$CH_3-C_6H_5 + CH_3Br \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_4(CH_3)_2 \qquad \left\{ \begin{array}{l} o\text{: } 54\% \\ м\text{: } 17\% \\ п\text{: } 29\% \end{array} \right.$$

52. Пытаясь показать, что 9-бромантрацен образуется из антрацена путем первоначального образования 9,10-дибромаддукта, студент решил изучить реакцию 9,10-диметилантрацена с бромом. Он считал, что это соединение даст более устойчивый аддукт, чем антрацен. Почему ему так казалось? К его удивлению, ему удалось выделить два продукта, причем каждый из них оказался 9,10-дибром-9,10-диметилантраценом. Объясните.

53. *Инден* — углеводород с брутто-формулой C_9H_8, встречающийся в каменноугольной смоле. Он быстро реагирует с Br_2/CCl_4, каталитически гидрируется до C_9H_{10} в мягких условиях и до C_9H_{16} — в жестких. Длительное кипячение индана C_9H_{10} со щелочным раствором перманганата калия дает фталевую кислоту. Какова структура а) индана и б) индена?

54. Предложите подробный механизм для каждой из следующих реакций:

а) $C_4H_4NH + C_6H_5-\overset{\oplus}{N}\equiv N \; HSO_4^{\ominus} \longrightarrow C_4H_3NH-N=N-C_6H_5$

пиррол — 2-фенилазопиррол

б) пиррол $+ CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 \xrightarrow{SnCl_4}$ 2-ацетилпиррол ($C_4H_3NH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$)

2-ацетилпиррол

в) бензол $+ SCl_2 + AlCl_3 \longrightarrow$ тиантрен

тиантрен

г) бензол $+ FCHO \xrightarrow{BF_3} C_6H_5CHO$

д) 2-(тиофен-2-карбонил)-3-метилбензойная кислота (CH_3, CO_2H) $\xrightarrow{H_2SO_4}$ изомер с перемещённой группой CH_3 (CO_2H, CH_3)

55. При алкилировании толуола метилхлоридом и хлоридом алюминия и обработке реакционной смеси водой через 1 мин после начала реакции распределение ксилолов было следующим: 55% *о*-, 10% *м*- и 35% *п*-изомера. Если реакция протекала в течение нескольких часов, то после обработки водой распределение продуктов было следующим: 20% *о*-, 60% *м*- и 20% *п*-ксилола. Последнее распределение наблюдается и в том случае, если любой из изомерных ксилолов оставить на некоторое время в контакте с безводным хлористым водородом и следовым количеством хлорида алюминия. Объясните эти результаты.

56. Один несколько старомодный тест на алкилбензолы основан на появлении красного или оранжевого окрашивания при обработке алкилбензола хлороформом и хлоридом алюминия. Считается, что это окрашивание обусловлено образованием триарилметил-катиона. Объясните, как он образуется.

$$\text{алкил}-C_6H_5 + CHCl_3 + AlCl_3 \rightarrow (\text{алкил}-C_6H_4)_3\overset{\oplus}{C}\ \overset{\ominus}{AlCl_4}$$

красно-оранжевый

57. Нитрование эфира А N_2O_5 дает почти исключительно *о*-нитропродукт. Предложите объяснение этого явления с учетом того факта, что *н*-бутилбензол в тех же условиях дает меньше *о*-, чем *п*-продукта.

$$\underset{\textbf{A}}{C_6H_5-CH_2CH_2OCH_3} \xrightarrow{N_2O_5} NO_2-C_6H_4-CH_2CH_2OCH_3 \quad (o > n)$$

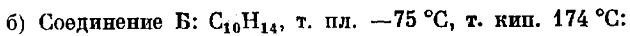
$$C_6H_5-CH_2CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow{N_2O_5} NO_2-C_6H_4-CH_2CH_2CH_2CH_3 \quad (n > o)$$

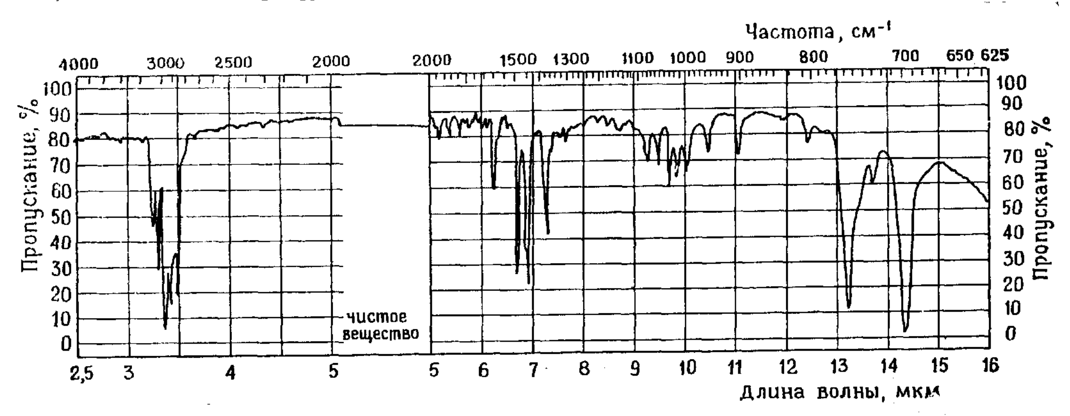
*58**. Мезитилен при —80 °С реагирует с этилфторидом и трифторидом бора с образованием соли. При нагревании до —15 °С эта соль превращается в углеводород; спектр ЯМР этого углеводорода показывает наличие трех различных сигналов метильных групп с интенсивностями, относящимися как 2:1:1. Исходя из этих фактов, предположите, какова структура образующейся соли. Каков должен быть ее спектр ЯМР?

* Решение задачи требует знания спектроскопии ЯМР.

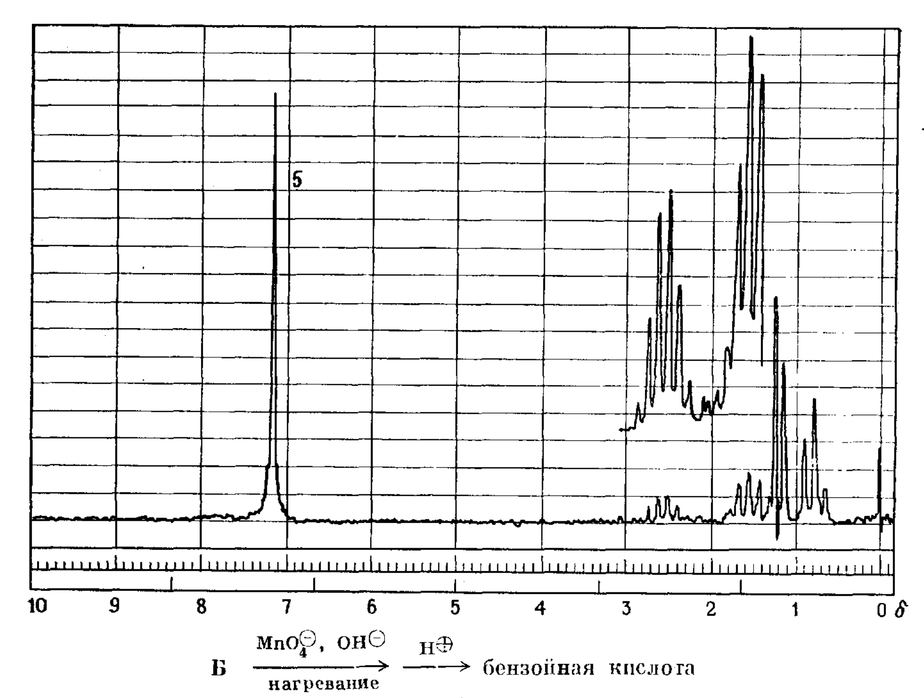
59*. Ниже приведены наборы данных, соответствующих некоторым неизвестным соединениям. Идентифицируйте эти соединения.

а) Соединение А: $C_{10}H_{14}$, т. пл. —58 °С, т. кип. 169 °С:


б) Соединение Б: $C_{10}H_{14}$, т. пл. —75 °С, т. кип. 174 °С:



* Решение этой задачи требует знания ИК- и ЯМР-спектроскопии.



$$\text{Б} \xrightarrow[\text{нагревание}]{MnO_4^{\ominus},\ OH^{\ominus}} \xrightarrow{H^{\oplus}} \text{бензойная кислота}$$

в) Соединение **В**: $C_8H_{10}O$, т. кип. 174 °С:

Частота, см⁻¹
4000 3000 2500 2000 2000 1500 1300 1100 1000 900 800 700 650 625
Пропускание, %
100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0
чистое вещество
2,5 3 4 5 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16
Длина волны, мкм

3
3
10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0 δ

$$\text{В} \xrightarrow[\text{кипячение}]{\text{HI/H}_2\text{O}} \text{CH}_3\text{I} \quad \text{(и другие продукты)}$$

г) Соединение Г: C_9H_{12}, т. пл. —45 °С, т. кип. 164 °С:

Частота, см$^{-1}$

4000 3000 2500 2000 2000 1500 1300 1100 1000 900 800 700 650 625

Пропускание, %

чистое вещество

2,5 3 4 5 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16

Длина волны, мкм

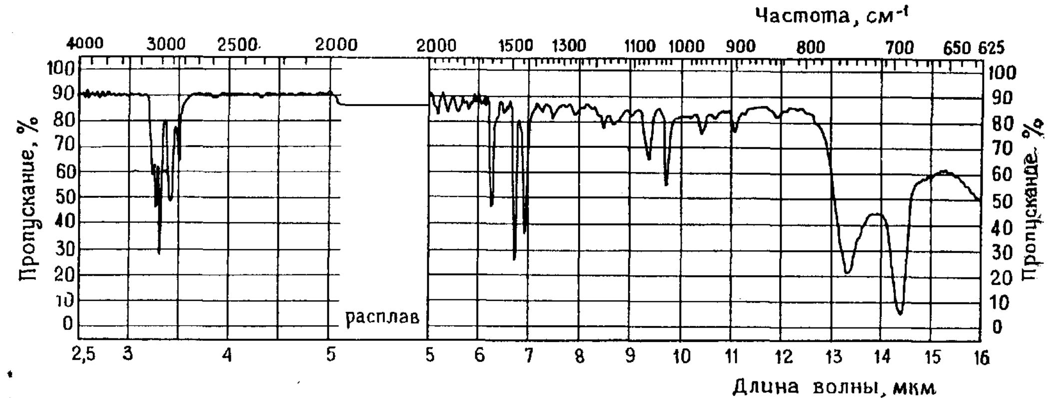
9

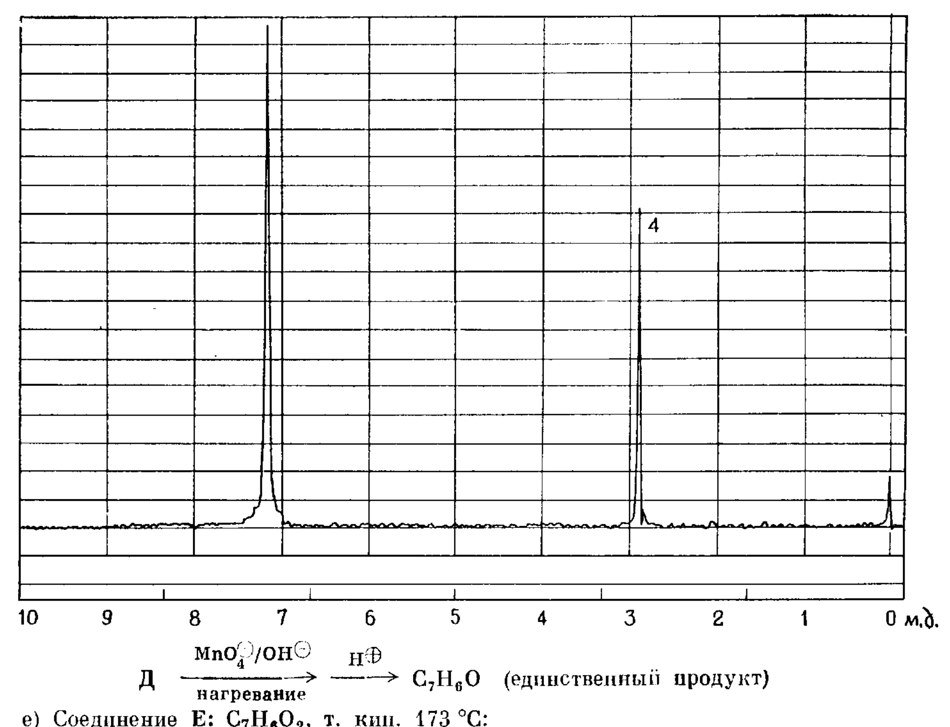
10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0 м.д.

$$\text{Г} \xrightarrow[\text{нагревание}]{\text{MnO}_4^{\ominus}/\text{OH}^{\ominus}} \xrightarrow{\text{H}^{\oplus}} \text{C}_9\text{H}_6\text{O}_6$$

1268 5

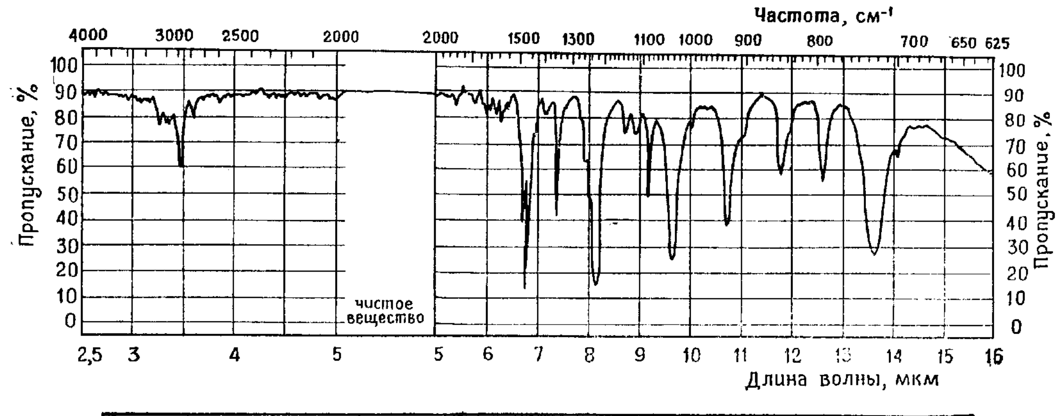
д) Соединение Д: $C_{14}H_{14}$, т. пл. 53 °С:

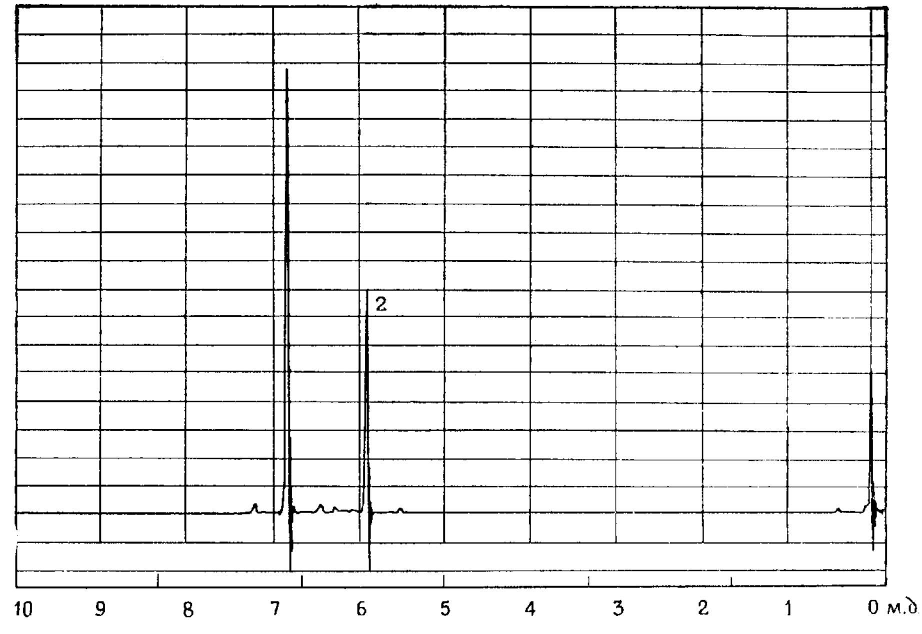




$$Д \xrightarrow[\text{нагревание}]{MnO_4^{\ominus}/OH^{\ominus}} \xrightarrow{H^{\oplus}} C_7H_6O \quad \text{(единственный продукт)}$$

е) Соединение E: $C_7H_6O_2$, т. кип. 173 °C:



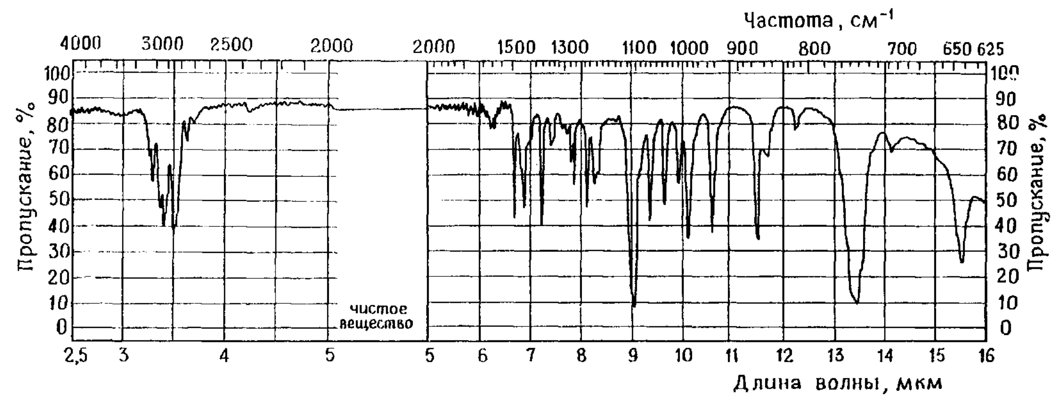


Реакция Е с $MnO_4^{\ominus}/OH^{\ominus}$ при нагревании и последующем подкислении не приводит к ароматической карбоновой кислоте.

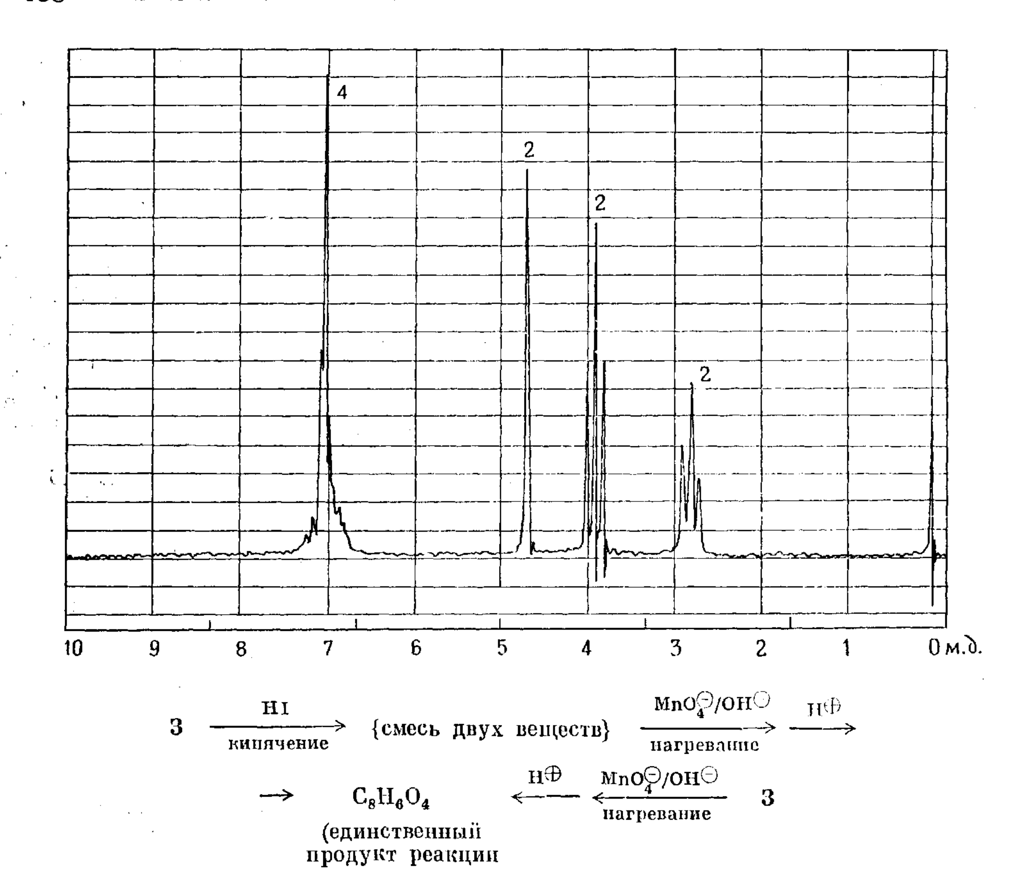
ж) Соединение Ж: C_8H_8, т. пл. —31 °С, т. кип. 146 °С:

Соединение Ж быстро полимеризуется в присутствии свободных радикалов. Этот полимер морозостоек и инертен по отношению к разбавленным растворам перманганата калия.

з) Соединение З: C_9H_9O:



1/2 42-0923


4
2
2
2
10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0 м.д.
3 —HI, кипячение→ {смесь двух веществ} —$MnO_4^{\ominus}/OH^{\ominus}$, нагревание→ —$H^{\oplus}$→
→ $C_8H_6O_4$ (единственный продукт реакции) ←$H^{\oplus}$— ←$MnO_4^{\ominus}/OH^{\ominus}$, нагревание— 3

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

СОДЕРЖАНИЕ

Уважаемый читатель!

Ваши замечания о содержании книги, ее оформлении, качестве перевода и другие просим присылать по адресу: 129820, Москва, И-110, ГСП, 1-й Рижский пер., д. 2, издательство «Мир».

А. Терней

СОВРЕМЕННАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

1

Научный редактор Г. Б. Шкляева. Младший научный редактор И. С. Ермилова.
Художник А. Д. Смеляков. Художественный редактор Г. В. Шотина.
Технический редактор Н. Д. Толстякова. Корректор А. Я. Шехтер.

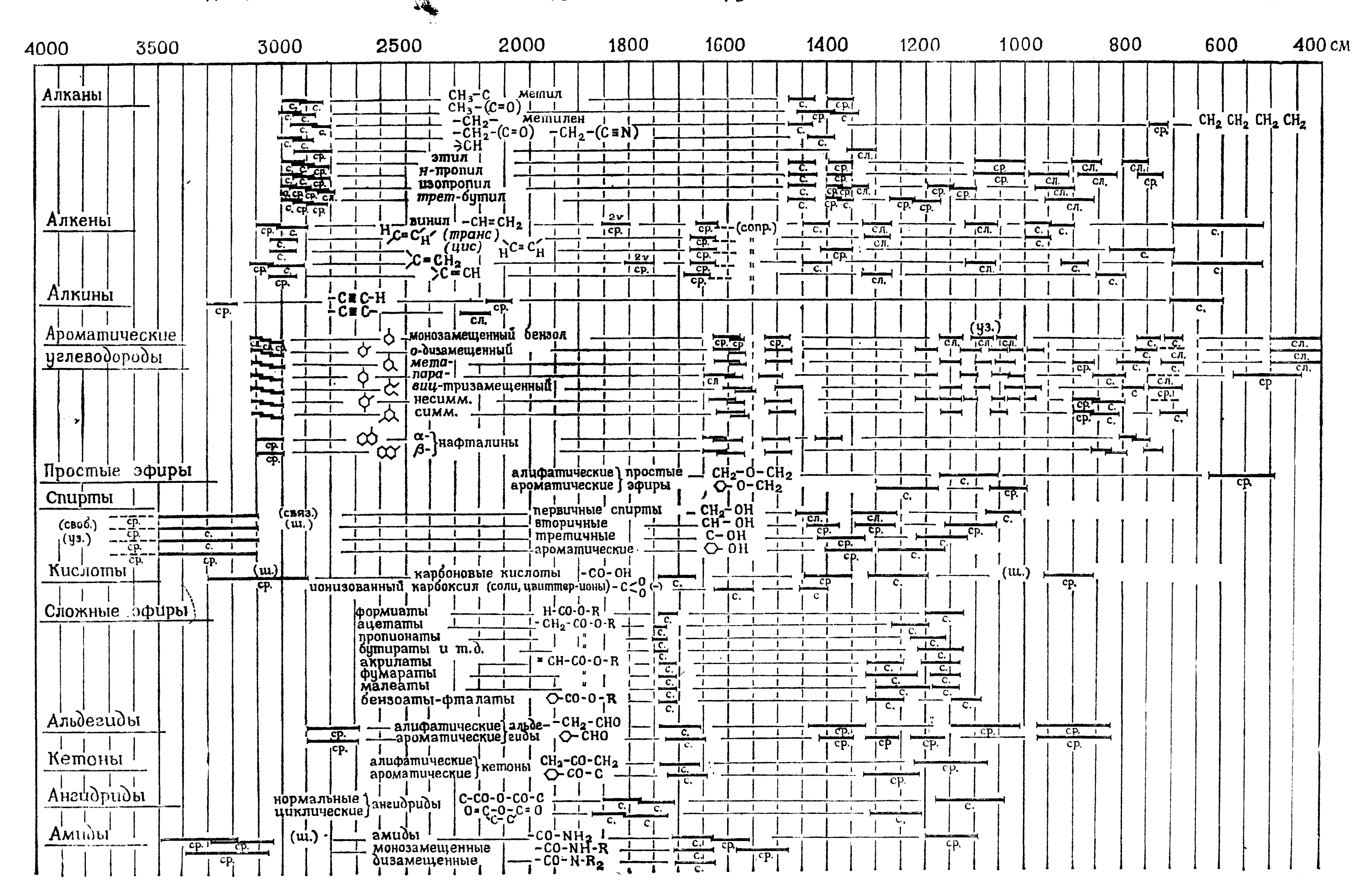
ИБ № 1627

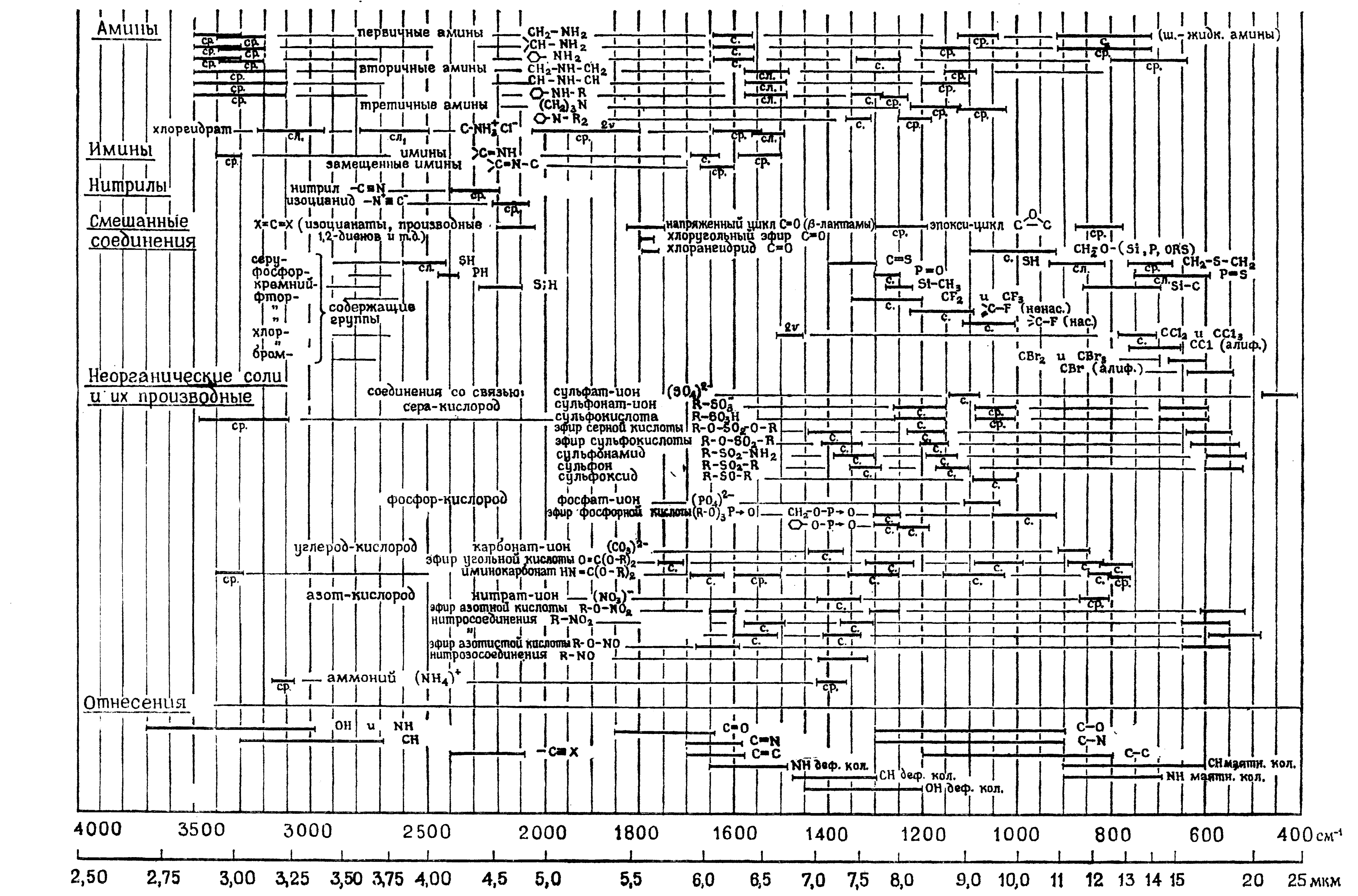
Сдано в набор 25.07.80. Подписано к печати 15.01.81.
Формат 70×108¹/₁₆. Бумага типографская № 1.
Гарнитура обыкновенная. Печать высокая. Объем 21,25 бум. л.
Усл. печ. л. 59,50. Уч.-изд. л. 50,58. Изд. № 3/9910. Тираж 15 000 экз.
Зак. 0923. Цена 4 руб.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»
Москва, 1-й Рижский пер., 2.

Ордена Трудового Красного Знамени
Московская типография № 7 «Искра революции» Союзполиграфпрома
Государственного Комитета СССР по делам издательств,
полиграфии и книжной торговли.
Москва 103001, Трехпрудный пер., 9.

Частоты инфракрасного поглощения обычных функциональных групп




Амины
первичные амины
CH2-NH2
CH-NH2
NH2
(ш.- жидк. амины)
вторичные амины
CH2-NH-CH2
CH-NH-CH
NH-R
третичные амины
(CH2)3N
N-R2
хлоргидрат
C-NH3+Cl-
Имины
имины
замещенные имины
C=NH
C=N-C
Нитрилы
нитрил -C≡N
изоцианид -N+≡C-
Смешанные соединения
X=C=X (изоцианаты, производные 1,2-диенов и т.д.)
напряженный цикл C=O (β-лактамы)
хлоругольный эфир C=O
хлорангидрид C=O
эпокси-цикл C-O-C
CH2-O-(Si, P, ORS)
серу-
фосфор-
кремний-
фтор-
хлор-
бром-
содержащие группы
SH
PH
SiH
C=S
P=O
Si-CH3
CF2 и CF3
C-F (ненас.)
C-F (нас.)
CH2-S-CH2
P=S
Si-C
CCl2 и CCl3
CCl (алиф.)
CBr2 и CBr3
CBr (алиф.)
Неорганические соли и их производные
соединения со связью: сера-кислород
сульфат-ион (SO4)2-
сульфонат-ион R-SO3-
сульфокислота R-SO3H
эфир серной кислоты R-O-SO2-O-R
эфир сульфокислоты R-O-SO2-R
сульфонамид R-SO2-NH2
сульфон R-SO2-R
сульфоксид R-SO-R
фосфор-кислород
фосфат-ион (PO4)2-
эфир фосфорной кислоты (R-O)3P→O
CH2-O-P→O
O-P→O
углерод-кислород
карбонат-ион (CO3)2-
эфир угольной кислоты O=C(O-R)2
иминокарбонат HN=C(O-R)2
азот-кислород
нитрат-ион (NO3)-
эфир азотной кислоты R-O-NO2
нитросоединения R-NO2
эфир азотистой кислоты R-O-NO
нитрозосоединения R-NO
аммоний (NH4)+
Отнесения
OH и NH
CH
-C≡X
C=O
C=N
C=C
NH деф. кол.
CH деф. кол.
OH деф. кол.
C-O
C-N
C-C
CH маятн. кол.
NH маятн. кол.
ср.
с.
сл.
2ν
4000 3500 3000 2500 2000 1800 1600 1400 1200 1000 800 600 400 см-1
2,50 2,75 3,00 3,25 3,50 3,75 4,00 4,5 5,0 5,5 6,0 6,5 7,0 7,5 8,0 9,0 10,0 11 12 13 14 15 20 25 мкм